

1133

~ -O
ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXVIII

FASCICULI 3—4

AUSHAF 28 (3—4) (121—260) (1982)

**HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged
HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.**



1983 APR 2 B

**SZEGED, HUNGARIA
1982**



ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXVIII

FASCICULI 3—4

AUSHAF 28 (3—4) (1982)

HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged

HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.

SZEGED, HUNGARIA
1982

Adiuvantibus

M. BARTÓK, M. BÁN, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN,
I. KETSKEMÉTY, F. SOLYMOSI, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Universitatis Szegediensis de
Attila József nominatae

Editionem curant

J. ANDOR, I. BÁRDI, Á. MOLNÁR, B. NÉMET et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., BÁN M., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., FEJES P., GILDE F., HUHN P.,
KETSKEMÉTY I., SOLYMOSI F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi vértanúk tere 1.)

Szerkesztő bizottsági titkárok:

ANDOR J., BÁRDI I., MOLNÁR Á., NÉMET B. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

INVESTIGATION OF ANTI-STOKES STIMULATED RAMAN SCATTERING ON MIXTURES OF BENZENE-CYCLOHEXANE

By

F. PINTÉR, L. VIZE, L. GÁTI and T. ASZTALOS*

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received May 15, 1982)

The SRS spectra of mixtures of benzene — cyclohexane have been investigated. It has been shown that the spectra of mixtures can be interpreted on the basis of the combination principle with an error of $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. The number of spectrum lines showed a sharp maximum in case the mixture contained 20 per cent benzene and 80 per cent cyclohexane.

Only a few articles are known dealing with anti-Stokes stimulated Raman scattering (anti-Stokes SRS) of liquid mixtures [1—4]. In the present paper, to supply these lacks, we studied the anti-Stokes SRS spectra of cyclohexane, the mixture of benzene-cyclohexane and that of benzene. The latter deserves attention because while the spectrum of anti-Stokes SRS can be generally derived from a single line, this was not experienced at the cyclohexane. The behaviour of benzene-cyclohexane mixture is also strange because its anti-Stokes SRS spectrum contains a number of spectrum lines which are present neither in the anti-Stokes SRS spectrum of benzene nor in that of cyclohexane. Our aim was to investigate this effect on the basis of combinational principle.

Experimental arrangement

The anti-Stokes SRS spectra of the examined mixtures have been recorded by means of experimental appliance shown in Fig. 1. The *Q*-switching of the ruby laser was realized by vanadium-phtalocyanide solved in nitrobenzene. The diameter and the length of the ruby rod were 1.5 cm and 15 cm, respectively. The ruby laser worked in multi mode operation, the mean energy of the pulses were $(1 \pm 0.1) \text{ J}$, their duration about 30 ns, while the divergence of the laser beam was 7 mrad.

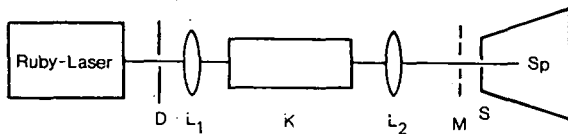


Fig. 1. Experimental appliance

A beam of round cross section was separated from the light of the ruby laser by means of the *D* diaphragm and it was focused with the help of a 5 cm focal length L_1 lens into the *K* cell containing the material to be studied. The length of the *K* cell was

* Medical University of Szeged, Computer Centre

20 cm. There was a matte glass plate before the entrance slit of the spectrograph *Sp* on which the radiation coming from the cell was focused by the L_2 lens with a focal length of 40 cm. The distance between the L_2 lens and the exit window of the *K* cell was between 40 and 45 cm depending on the refractivity index of the mixture, while the distance between the entrance slit and the exit window of the cell was 240 cm. The spectrograph, applied in our experiments, was a three-prism Steinheil type with an aperture of 1:10. Its reciprocal linear dispersion was 4.5 nm/mm measured at wavelength of $\lambda = 694.3$ nm and 0.947 nm/mm at that of $\lambda_{\text{Cd}} = 467.186$ nm. The spectra was recorded on ORWO (Volfen) plane films type NP20, size of 9×12 cm². The range of the recorded spectra was between 800 and 470 nm. In general only a few spectrum lines were observable on the Stokes-side due to the low sensitivity of type NP20 film in the red spectral range. The exposed films were developed immediately after the expositions. A spectrum of a Hg—Cd lamp was recorded on each film. The prepared films were evaluated with the help of an ABBE-3-type comparator.

Description of anti-Stokes SRS spectra of mixtures

The classical description of Raman scattering interprets this effect as a scattering of light waves an optical phonons. The characteristics of the scattered radiation can be derived from the solution of a coupled system of partial differential equations. The solution of BLOEMBERGEN and SHEN [5] gives an account of the origin and direction-characteristic of first order Stokes and anti-Stokes radiation, respectively.

If the intensity of the exciting laser radiation is high enough, then the intensity of the developing first order Stokes radiation can reach the threshold intensity required to bring about the second order SRS and in a similar way develops the second order SRS.

Let us denote with $\bar{\nu}_m$ the wave number belonging to the single vibration state of the scattering homogeneous material, with $\bar{\nu}_L$ that of the exciting laser radiation. Then the wave number of the developing Stokes and anti-Stokes radiation is:

$$\bar{\nu}_{\text{scatt}} = \bar{\nu}_L + n\bar{\nu}_m,$$

where $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ etc. can be.

If more molecule vibration ($\bar{\nu}_{m1}, \bar{\nu}_{m2}, \dots, \bar{\nu}_{mk}$) can also occur simultaneously in the scattering material, then it can develop scattered radiation with the following wave numbers

$$\bar{\nu}_{\text{scatt}} = \bar{\nu}_L + n_1 \bar{\nu}_{m1} + n_2 \bar{\nu}_{m2} + \dots + n_k \bar{\nu}_{mk},$$

where each n_j is a positive and negative integer, or zero and its values are limited by the intensity ratios.

Experimental results

a) The anti-Stokes SRS spectrum of benzene

The stimulated Raman spectrum of the benzene on the anti-Stokes side contains the lines below according to our measurements [6] (see Table I).

Table I

$\Delta\bar{\nu}_{\text{meas.}} (\text{cm}^{-1})$	0	991	1985	2974	3965
$\Delta\bar{\nu}_{\text{calc.}} (\text{cm}^{-1})$	0	991	1982	2973	3964

In Table I $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{scatt}} - \bar{\nu}_L$. The mean error of measured wave number data are $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Similarly to most of the pure materials the Raman spectrum of benzene can derive from a single molecule vibration.

b) *The anti-Stokes SRS spectrum of cyclohexane*

Measurement results in the wave number shift of the individual spectrum lines are represented in Table II. Since the theoretical derivation of the obtained spectrum, containing 13 lines could mean the solution of coupled differential equations including $26+1=27$ equations, therefore the question has been put in the following way: How can the measured spectrum be regained by means of the combination formula, supposing the fewest possible independent spectrum lines?

The above spectrum can be given, based on the combination principle, with the following lines (see Table II):

Table II

n_2	n_3	n_4	$\Delta\bar{\nu}_{\text{calc.}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}_{\text{meas.}} (\text{cm}^{-1})$
1	0	0	—	799
0	1	0	—	1352
0	0	1	—	2856
-2	0	1	1258	1251
0	-1	1	1504	1506
2	0	0	1598	1605
-1	0	1	2057	2050
1	-1	1	2303	2308
1	0	1	3655	3656
-2	0	2	4114	4112
0	-1	2	4360	4366
-1	0	2	4913	4912
0	0	2	5712	5707

$$\Delta\bar{\nu}_{m_2} = 799 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta\bar{\nu}_{m_3} = 1352 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta\bar{\nu}_{m_4} = 2856 \text{ cm}^{-1}.$$

For comparison the following spectrum lines can be found in the Raman spectrum of cyclohexane [6]

$$\Delta\bar{\nu}_{m_2} = 800 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta\bar{\nu}_{m_3} = 1350 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta\bar{\nu}_{m_4} = 2858 \text{ cm}^{-1}.$$

c) *The anti-Stokes SRS spectrum of the benzene-cyclohexane mixture*

In our investigations the benzene concentration in the mixture was the following: 90, 80, ..., 20, 10 per cent. In the course of these measurements for high concentration of benzene (90—70 per cent) only the benzene lines appeared repeatedly. The line with wave number shift $\Delta\bar{\nu} = 1352 \text{ cm}^{-1}$ also appeared at one or two occasions,

and the combination of this line with a benzene line appeared too ($\Delta\bar{\nu}=1632\text{ cm}^{-1}$). The higher the concentration of cyclohexane in the mixture, became the more lines appeared which can be found neither in the spectrum of the benzene nor in that of the cyclohexane.

Most of the lines appeared in the mixture containing 20 per cent benzene and 80 per cent cyclohexane. Altogether 60 lines were observed.

In order to describe the observed lines on the basis of the combination principle, all the possible combinations of the four independent lines so far described were calculated with the following restrictions

$$|n_1|_{\max} = 4, \quad |n_2|_{\max} = 2, \quad |n_3|_{\max} = 1, \quad |n_4|_{\max} = 2.$$

This means altogether 338 anti-Stokes lines. The wave number shift of all the lines we observed was in a good agreement with one of the possible 338 lines and almost in every case only with one of them. Merely 6–8 cases were to be questioned, when two calculated values were close to one measured value. In such cases that decided in favour of one combination where the absolute values of the combination coefficients involved were smaller than in the other combination. *E.g.* the combination coefficients (0, 0 –1, 1) give a wave number shift $\Delta\bar{\nu}=1504\text{ cm}^{-1}$, the coefficients (–4, –2, 1, 2) give a shift $\Delta\bar{\nu}=1502\text{ cm}^{-1}$. Of the two shifts the former has obviously greater probability, while it is realized through less steps, and so it can be realized with an excitation of lower intensity than the latter shift.

Table III. below shows the results of calculations and measurements.

In Fig. 2 the anti-Stokes SRS spectra of the benzene, the mixture of 20 per cent benzene — 80 per cent cyclohexane and the pure cyclohexane can be seen.

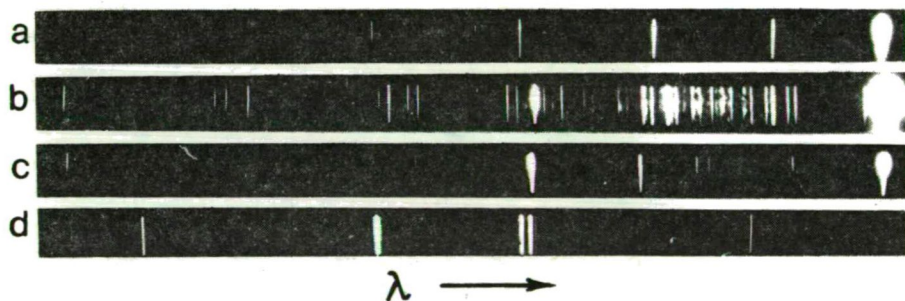


Fig. 2. The anti-Stokes SRS spectra of the benzene — *a*, the mixture of 20 per cent benzene — 80 per cent cyclohexane — *b* and the pure cyclohexane — *c*. The spectrum of a Hg—Cd lamp — *d*

Summary

On the course of the investigations the performed measurements concerning the anti-Stokes SRS spectrum of mixtures of benzene-cyclohexane have resulted plenty of lines. The interpretation of the spectrum can be given with the help of the combination principle with an error of $\pm 5\text{ cm}^{-1}$. The number of lines is dependent on the concentration and the maximum appears if the mixture contains 20 per cent benzene and 80 per cent cyclohexane. This can be used to produce a Raman-laser operating on discrete wavelengths.

Table III

n_1	n_2	n_3	n_4	$\Delta\bar{\nu}_{\text{meas.}}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_{\text{calc.}}$ (cm^{-1})	n_1	n_2	n_3	n_4	$\Delta\bar{\nu}_{\text{meas.}}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_{\text{calc.}}$ (cm^{-1})
1	0	0	0	991	—	2	0	0	0	1985	1982
0	1	0	0	799	—	0	-1	0	1	2050	2057
0	0	1	0	1352	—	0	1	-1	1	2300	2303
0	0	0	1	2856	—	1	0	1	0	2335	2343
						4	-2	0	0	2367	2366
1	-1	0	0	190	192	-2	0	-1	2	2399	2378
-1	0	1	0	352	361	-1	-1	1	1	2405	2418
-1	2	0	0	603	607	3	1	-1	0	2429	2420
3	-1	1	-1	667	670	4	0	1	-1	2468	2460
-2	0	0	1	865	874	1	0	-1	1	2498	2495
3	1	0	-1	926	916	2	-1	1	0	2531	2535
-1	-1	0	1	1058	1066	1	2	0	0	2599	2589
4	0	0	-1	1116	1108	-1	1	0	1	2664	2664
2	-1	0	0	1184	1183	3	-2	1	0	2727	2727
0	-2	0	1	1251	1258	2	1	0	0	2782	2781
-1	1	-1	1	1306	1312	-2	-1	0	2	2919	2931
3	-2	0	0	1374	1375	0	2	1	0	2944	2950
2	1	-1	0	1442	1429	3	0	0	0	2974	2973
-3	2	0	1	1480	1481	1	-1	0	1	3045	3048
0	0	-1	1	1506	1504	0	2	-1	1	3111	3102
1	-1	1	0	1536	1544	0	1	0	1	3656	3655
-2	-1	-1	2	1573	1579	-2	0	0	2	3724	3730
0	2	0	0	1605	1598	1	0	0	1	3852	3847
3	0	-1	0	1632	1621	-1	-1	0	2	3914	3922
-2	1	0	1	1668	1673	2	-1	0	1	4044	4039
3	2	0	-1	1726	1715	0	0	-1	2	4366	4360
2	-2	1	0	1732	1736	-1	0	0	2	4721	4721
1	1	0	0	1792	1790	2	0	0	1	4845	4838
-1	0	0	1	1861	1865	0	-1	0	2	4912	4913
-3	-1	0	2	1924	1940	0	0	0	2	5707	5712

The authors are indebted to sincere thanks to prof. I. KETSKEMÉTY, Director of the Institute of Experimental Physics, for his valuable remarks and help during their work.

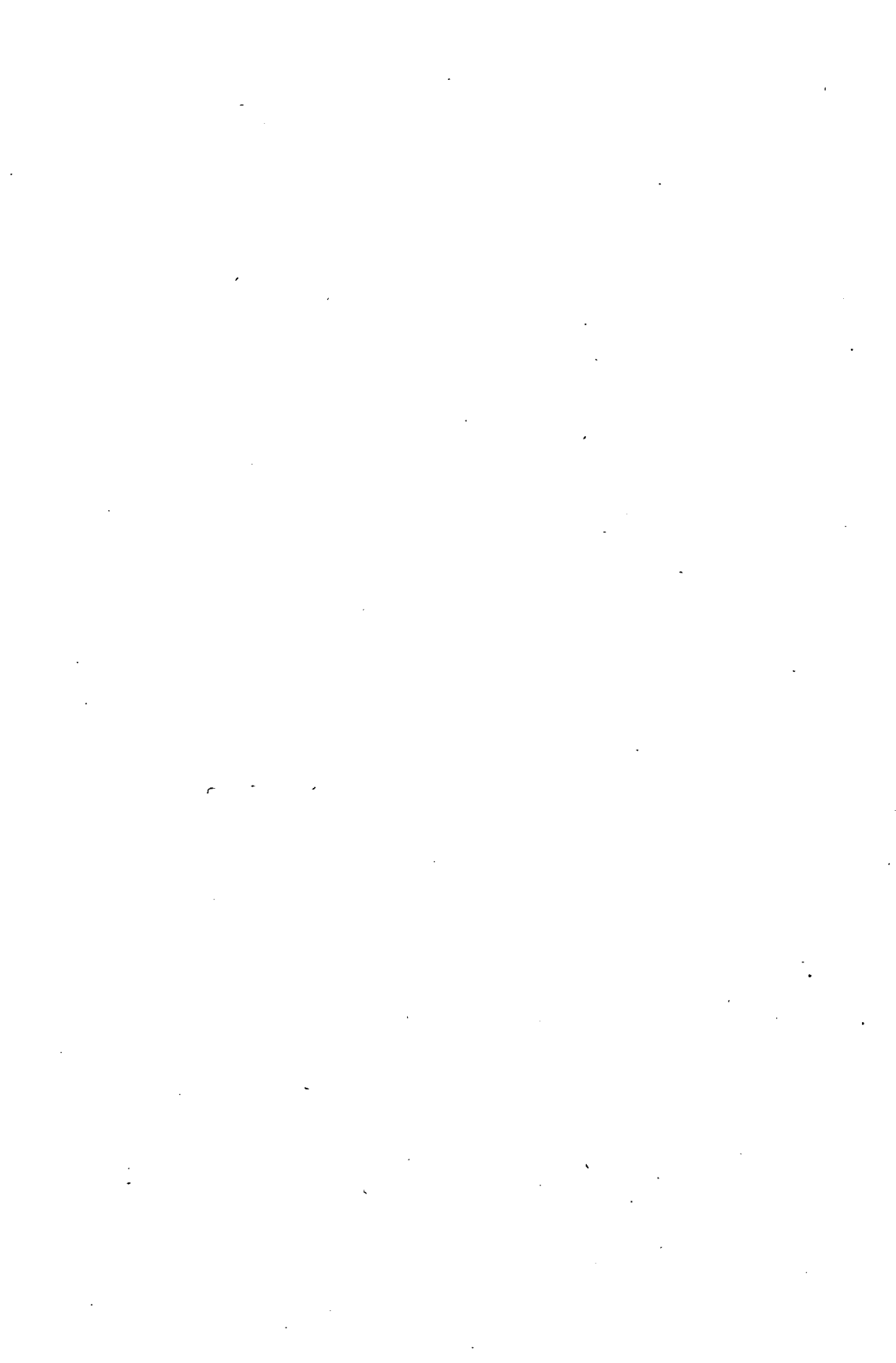
References

- [1] Bobovich, Ya. S., A. V. Bortkevich: Opt. i Spectr. 26, 389 (1969).
- [2] Schatzberger, R., S. Speiser, S. Kimel: Chem. Phys. Lett. 52, 20 (1977).
- [3] Kondilenko, I. I.: Opt. i Spectr. 54, 1357 (1966).
- [4] Saikan, S.: Opt. Commun. 6, 77 (1977).
- [5] Bloembergen, N., Y. R. Shen: Phys. Rev. 137, 1787 (1965).
- [6] Kohlrusch, K. W. F.: Der Smekal-Raman Effect. Springer-Verlag, Berlin, 1931.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИСТОКСОВОГО ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СМЕСЕЙ ВЕНЗОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНА

Ф. Пинтер, Л. Визе, Л. Гати, Т. Асталош

Нами были исследованы спектры ВКР смесей бензола и циклогексана. Показано, что спектры смесей объясняются на основе комбинационного принципа с точностью $\pm 5 \text{ см}^{-1}$. В случае состава смеси 20% бензола и 80% циклогексана, число спектральных линий показывает ярко выраженный максимум.



SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE LASER-PRODUCED MICROPLASMA ON THE SURFACE OF V_2O_5 SINGLE CRYSTAL AND V-METAL

By

J. KOVÁCS, E. SZIL and Á. NÁDHÁZI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received May 15, 1982)

The microplasma produced by Q-switched ruby laser on the surface of V_2O_5 single crystal and V-metal targets has been investigated. The plasma temperature has been determined from the relative intensities of spectral lines. The differences observed in the line broadening and self-absorption point to differences in plasma densities.

Introduction

By focusing a high-power laser beam on a small area on the surface of a solid target, above a given threshold, a plasma is produced. Investigation of this plasma gives valuable information on the plasma itself as well as on the plasma producing material, which is also part of the plasma. Two different methods of investigation are of particular importance, *viz.* a time-integrated and a time-resolved one. By using photographic techniques, interferometric methods, spectroscopic studies, X-ray emission, mass spectrometric measurements, charge collection studies, such important plasma parameters as plasma pressure, density, temperature, ionisation degree, velocity of shock-waves, velocity of plasma particles can be obtained [1, 2].

We studied the properties of the plasma produced on the surface of V_2O_5 single crystals (a semiconductor material of interest in petrochemical industry as a catalyst), and compared these with that of V-metal. This crystal proved to be effective in producing plasma under the action of a powerful CO_2 -laser [3], and Nd-glass laser [4]. The present paper reports on the time-integrated and spectroscopic investigation of microplasmas produced by Q-switched ruby laser. When measuring the relative intensities of spectral lines, the temperature of the plasma was determined with the two-line method. The plasma densities were compared on the basis of the quadratic Stark-broadening.

Experimental

Experiments were conducted using laser energy from a LOMO OGM 20 type ruby laser, delivering an energy of 0.4 J, in a pulse duration of 40 ns. The schematic diagram of the experimental arrangement is shown in Fig. 1. The laser light was focused on a V_2O_5 single crystal, or V-metal planar T target by means of the $L1$ lens, with a focal length of 3.5 cm. The focal area was determined in a photographic manner, and was found to be $4.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.

The targets were in the air. A LOMO STE-1 type spectrograph was used to record the spectrum on ORWO NP 27, 400 ASA photographic film. The $L2$ and $L3$ lenses

focused the total volume of plasma light (maximal length ~ 1 cm) on the slit, which was adjusted to $20\ \mu$. The optical axis of the spectrograph was aligned perpendicular to the axis of the laser beam. Spectral lines were identified using a Hg—Cd spectral

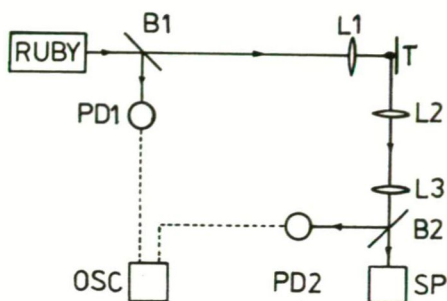


Fig. 1.

lamp and the well-known lines of V, with the aim of wavelength tables given by SAIDEL et al. [5]. Wavelength and line intensity measurements were made with an Abbe comparator (Carl Zeiss Jena) and a Fast Fotometer (Carl Zeiss Jena type G II), respectively. The spectrographic film was calibrated with the plasma light itself, using a stepped sector, which produced ten steps in each spectral line with transmission of 100%, 50%, 25%, 12.5%, ... Twenty shots were sufficient to obtain a good spectrum. The laser pulse shape and the temporal development of the plasma were

investigated by focusing the light of the laser and the plasma on the surfaces of fast photodiodes *PD1* and *PD2* (Instrument Technology Ltd. type HSD 1850) with two beam-splitters (*B1* and *B2*). The trace of photodiodes were analysed by a storage oscilloscope (Tektronix type 466 DM 44). The energy of the laser pulses was measured with the aim of calibrated thermopile (Laser Instruments Ltd. type 14 NO), connected with a Model 142 Indicator. Laser power was observed to be stable within 5%. The flux density was $\sim 2 \cdot 10^{10}\ \text{W/cm}^2$.

Results and Discussion

Fig. 2 shows the shape of the laser pulse. The temporal stability of the pulses with the duration of exactly 40 ns was very good. The pulse-produced plasma was also sufficiently stable in time on both targets. On Fig. 3 the temporal development of

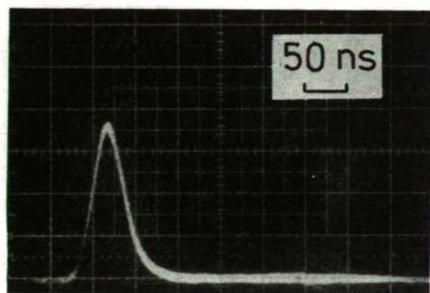


Fig. 2.

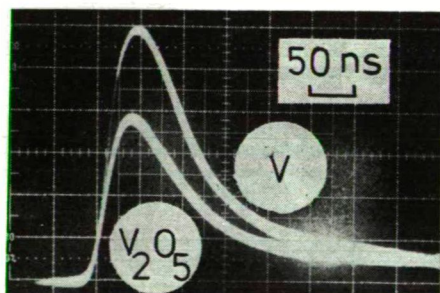


Fig. 3.

plasmas can be seen. The upper trace refers to a plasma originating from the V-metal, and the lower trace to that of a V_2O_5 single crystal. The plasma lifetime (the time

belonging to I_{\max}/e proved to be 130—140 ns, and equal in both cases. This suggests that the V ions are of fundamental importance in determining the temporal characteristics of the plasma.

The properties of the plasma being in local thermodynamic equilibrium can be studied by the two-line method. READY [6] pointed out that in the time scale of Q-switched laser pulses (in the regime of nanoseconds) the plasma is in local thermodynamic equilibrium because, for laser-produced plasmas, the electron densities typically are high and the electron-ion collision time may be less than 10^{-9} s. We calculated the plasma temperature from the intensity ratio of lines belonging to the same ionisation stage but the different wavelengths. From this ratio follows Eq. (1).

$$\ln \frac{I A_0 g_0 \lambda}{I_0 A g \lambda_0} = -\frac{1}{T} \frac{E - E_0}{k}, \quad (1)$$

where λ, λ_0 ; I, I_0 and A, A_0 denote the wavelengths, intensities and transitional probabilities of lines, respectively, g and g_0 are the statistical weights of levels, E and E_0 the excitation energies, T and k the temperature and the Boltzmann-constant respectively. For calculations, the same lines were selected from both spectra, and $\lambda_0 = 3990,57$ Å line was used as a reference line. The values of Ag and E were taken from SAIDEL'S work [5]. The results are shown on Fig. 4, where $\varepsilon = I A_0 g_0 \lambda / I_0 A g \lambda_0$.

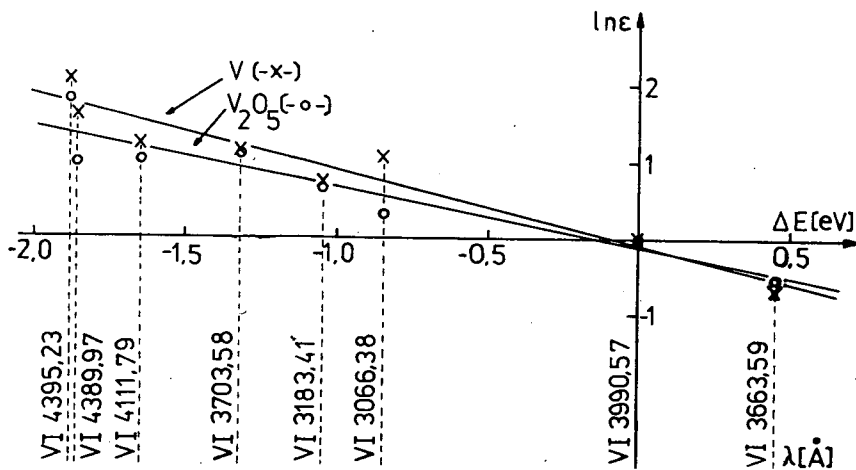


Fig. 4.

and $\Delta E = E - E_0$ are given in electronvolts. The temperatures lie in the same energy range, namely $T(V) = 1.02$ eV, and $T(V_2O_5) = 1.26$ eV. BOLAND et al. [7], and SINHA [8] showed, that the temperature of the plasma depended on the distance from the target surface; when moving away from the surface, it decreased strongly. From theoretical calculations, HAUGHT and POLK [9] observed, that the maximum

temperature occurred at the end of the rise time of the laser pulse, and it might decrease by a factor of 10 at the end of the pulse. Since our measurements were time-, and space-integrated, it was reasonable to assume in terms of the arguments given above, that the plasma temperature (defined as the temperature of the hottest zone) was one order greater than what was calculated, *i.e.* ~ 10 eV. This conclusion is in good agreement with other results summarized in READY's book [10].

We have observed that besides the similarity of the plasmas (the equality of the lifetime and temperature), there are some significant differences between them. In the V_2O_5 plasma, the width of the V-lines were essentially greater than that of the same lines observed in the V plasma (Fig. 5). It is well known that in dense plasma (*i.e.* in laser-produced plasma) the line-broadening caused by the quadratic Stark-effect

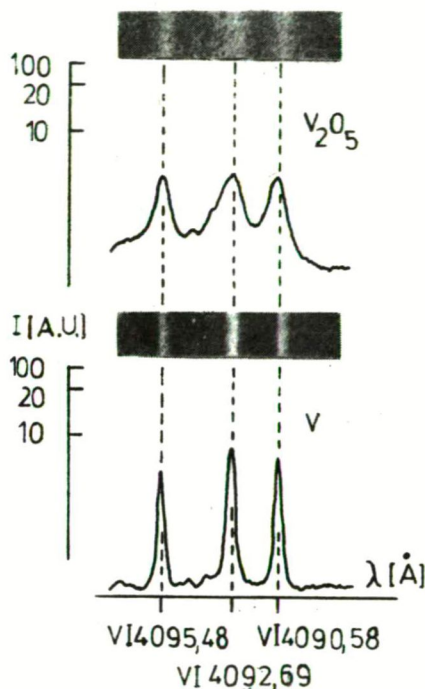


Fig. 5.

becomes dominant. Comparing the widths of a given line for different plasma — since $\Delta\lambda \sim nT^{1/6}$ —, the ratio of plasma densities can be obtained. We measured the half-width of lines, and found that this ratio was $n(V_2O_5)/n(V) = 7 \div 10$.

Beyond the line-broadening, a strong self-absorption of VI and VII lines occurred in the V_2O_5 plasma. Fig. 6 represents typical parts of both spectra. Such a strong appearance of self-absorption supports the abovementioned estimation of the plasma concentration. These last two statements underline that not only is the V_2O_5 single crystal effective in inducing plasma when radiated by CO_2 -, and Nd-glass laser [3, 4], but also when under the influence of a ruby laser.

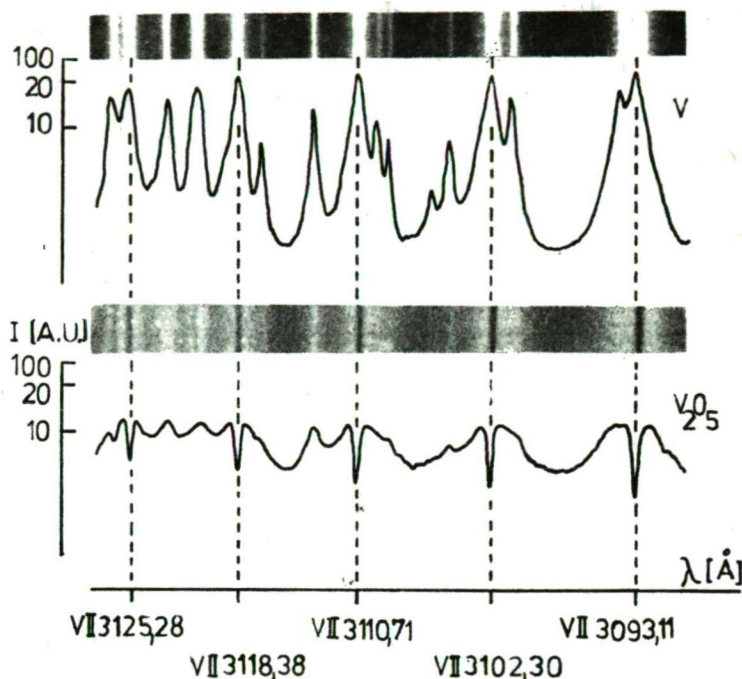


Fig. 6.

The authors wish to thank Professor I. KETSKEMÉTY for his interest in their work.

References

- [1] Ready J. F.: Effects of high-power laser radiation, Academic Press, New York, London (1971), Chapter 4.
- [2] Зайдель, А. Н., Г. В. Островская: Лазерные методы исследования плазмы, Наука, Ленинград (1977).
- [3] Apostol, I., M. Dinescu, V. Drăgănescu, I. N. Mihailescu, I. Hevesi, J. Kovács, L. Nánai, E. Szil: Trends in Physics, 5th General Conference of the EPS. Istanbul, 7—11 Sept. 1981. p. 265.
- [4] Бункин, Ф. В., И. Кечкемети, Й. Ковач, Л. Нанаи, Э. Сил, И. Хевеши: Крат. Сооб. по Физ. ФИАН. 5, 14 (1981).
- [5] Зайдель, А. Н., В. К. Прокофьев, С. М. Райский, В. А. Славный, Е. Я. Шрейдер: Таблицы спектральных линий, Наука, Москва (1977).
- [6] Ready, J. F.: Effects of high-power laser radiation, Academic Press, New York, London (1971), p. 174.
- [7] Boland, B. C., F. E. Irons, R. W. P. McWhirter: J. Phys. B. 1, 1180 (1968).
- [8] Sinha, B. K.: J. Appl. Phys. 52, 5010 (1981).
- [9] Haught, A. F., D. H. Polk: Phys. Fluids 13, 2825 (1970).
- [10] Ready, J. F.: Effects of high-power laser radiation, Academic Press, New York, London (1971), p. 194.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ,
СОЗДАВАЕМОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА V_2O_5 И
МЕТАЛЛА V ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Й. Ковач, Э. Сил и А. Надхазу

Проведено спектроскопическое исследование свечения плазмы, создаваемой на поверхности монокристалла V_2O_5 и металла V лазерным излучением в режиме с модуляцией добротности. Определена температура плазм по относительным интенсивностям спектральных линий. Установлено различие в плотностях электронов в плазмах на основе уширения и самопоглощения спектральных линий.

SPECTRAL STUDIES OF SEVERAL AROMATIC SCHIFF BASES

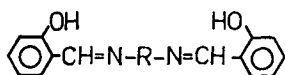
By
J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 26th March 1982)

The visible, ¹H NMR and infrared spectral properties of twenty aromatic Schiff bases have been studied and correlations have been detected between the spectral characteristics and the structures of the bases.

In previous papers [1] evidence was cited for the enol imine-keto amine tautomerism of a great number of aromatic Schiff bases which are potentially multidentate ligands of metal chelates. In the present work the ultraviolet, infrared and ¹H NMR spectra of the following aromatic Schiff bases from salicylaldehyde and aliphatic and aromatic diamines have been examined:



R =

Abbreviations*

- 1 (CH₂)₂
 - 2 (CH₂)₃
 - 3 (CH₂)₄
 - 4 (CH₂)₅
 - 5 (CH₂)₆
 - 6 (CH₂)₇
 - 7 (CH₂)₈
 - 8 (CH₂)₉
 - 9 (CH₂)₁₀
 - 10 (CH₂)₂NH(CH₂)₂
 - 11 (CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂
 - 12 (CH₂)₂N(CH₂)₂N(CH₂)₂
- $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$
- 13 N[(CH₂)₂N=CH-C₆H₄OH]₃**
 - 14 o-C₆H₄
 - 15 m-C₆H₄

- BHSAL-en
BHSAL-pda
BHSAL-bda
BHSAL-pmda
BHSAL-hxmda
BHSAL-hpmda
BHSAL-prmda
BHSAL-nmda
BHSAL-dmda
BHSAL-deta
BHSAL-teta

THSAL-teta

- THSAL-tatea
BHSAL-ofda
BHSAL-mfda

* B: bis-; T: tris-; HSAL: salicylaldehyde anion; mda: methylenediamine; deta: diethylenetriamine; teta: triethylenetetramine; tatea: triaminotriethylamine; fda: phenylenediamine; nfda: naphthylenediamine.

** Complete formula.

R =	Abbreviations
16 p-C ₆ H ₄	BHSAL-pfda
17 C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	BHSAL-bzd
18 1,2-C ₁₀ H ₈	BHSAL-1,2-nfda
19 1,5-C ₁₀ H ₈	BHSAL-1,5-nfda
20 1,8-C ₁₀ H ₈	BHSAL-1,8-nfda

Experimental

The Schiff bases studied were prepared by mixing stoichiometric quantities of salicylaldehyde and the diamines in methanolic solution. The mixtures were heated to about 50 °C; on cooling, crystalline products separated out. The crude products were recrystallized from methanol. BHSAL-deta was prepared by adding diethylenetriamine to HSAL (1:2 molecular equivalent) dissolved in methanol. After stirring for ~10 min, the volume of the solution was reduced until only oil remained. The compound was identified *via* NMR and C, H analysis. β , β' , β'' -Triaminotriethylamine.3HCl (tatea.3HCl) was prepared according to JONASSEN and STRICKLAND [2]; THSAL-tatea was synthesized by a literature method [3]. The m.p. data are listed in Table I.

The u.v. absorption spectra were measured with a SPECORD UV-VIS spectrophotometer using quartz cells. The i.r. spectra were recorded in CHCl₃ solution on a Perkin-Elmer Infracord. The ¹H NMR spectra were measured in CDCl₃ on a JEOL 60 MHz instrument, using TMS as internal standard.

Results and discussion

The methanolic solutions of 1–13 give very similar absorption spectra (Figs. 1 and 2); the main bands are to be found in the ranges 213–217, 253–257, 260–290, 310–320 and 390–410 nm (Table I). The band in the region of 250–260 nm can be considered a $\pi \rightarrow \pi^*$ benzenoid band, in view of the assignment made by CHATTERJEE and DOUGLAS [4]. All these bases show a medium-intensity band in the visible which disappears in apolar solvents, e.g. in benzene. This behaviour can be interpreted by a benzoid/quinoid equilibrium [5, 6]. The structure of the spectra of CHCl₃ solutions is the same: two high-intensity bands appear at around 250 and 320 nm. The equilibrium constants (Table I) measured in methanol/benzene systems vary between 0.7 and 1.0, and no correlation can be found between the structures of the Schiff bases and the *K* values. Interpretation of the high *K* values of BHSAL-deta and THSAL-tatea is difficult. The visible band is absent from the spectra of 14–20 (Figs. 3 and 4) and it is probable that the above tautomeric equilibrium does not develop. The spectra of BHSAL-en, BHSAL-ofda and BHSAL-bzd exhibit an increase in intensity, which can be correlated with the number of double bonds in the molecule. Replacement of the CH₂-CH₂ bridge by a phenyl ring or by a biphenyl ring system increases the number of double bonds.

The spectra of 1–13 in 98% sulphuric acid contain bands at around 220, 300 and 350 nm, similarly to the spectrum of salicylaldehyde in strongly acidic medium

Table I
*Melting points of Schiff bases and visible spectral data on their solutions in methanol**

No.	m.p.**	nm and log ϵ						$K \pm 0.05^{***}$
1	125.6	213(4.48)	257(4.33)	~286	319(3.88)		408(3.22)	0.76
2	51.6	215(4.42)	257(4.37)	~286	318(3.88)		404(3.55)	0.91
3	90.2	216(4.45)	255(4.22)	~284	317(3.88)		400(3.30)	1.00
4	60.7	216(4.77)	253(4.41)	277(3.97)	313(3.84)		398(3.52)	0.85
5	73.4	216(4.92)	253(4.54)	277(4.14)	313(3.99)		398(3.70)	0.81
6	49.5	217(4.79)	253(4.45)	277(4.06)	313(3.88)		398(3.63)	0.92
7	75.2	217(4.78)	253(4.38)	277(3.99)	313(3.80)		398(3.55)	0.79
8	57.2	217(4.81)	253(4.41)	277(4.04)	313(3.84)		398(3.61)	0.78
9	64.6	217(4.81)	253(4.40)	277(4.03)	313(3.83)		398(3.58)	0.79
10	105.2	215(4.64)	255(4.31)	~285	314(3.78)		400(2.81)	1.35
11	105.2	215(4.76)	254(4.41)	~280	315(3.87)		398(2.83)	0.85
12	105.6	215(4.68)	254(4.30)	~280	315(3.74)		400(2.81)	0.89
13	90.0	213(4.86)	252(4.40)	~275	314(3.97)		401(3.36)	1.30
14	163.8	215(5.09)	~230	264(4.35)		332(4.57)		
15	109.1	216(4.61)	230(4.59)	273(4.52)		343(4.48)		
16	213.4	209(4.55)	~233	274(4.02)		366(4.31)		
18	260.0		230(4.41)	273(4.13)		~330	395(3.78)	
19	220.1	216(4.70)		265(4.37)		363(4.15)		
20	188.0	~210	233(4.90)	276(3.71)		335(4.26)		

* 17 is only very slightly soluble; ** uncorrected values; *** in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6$ systems.

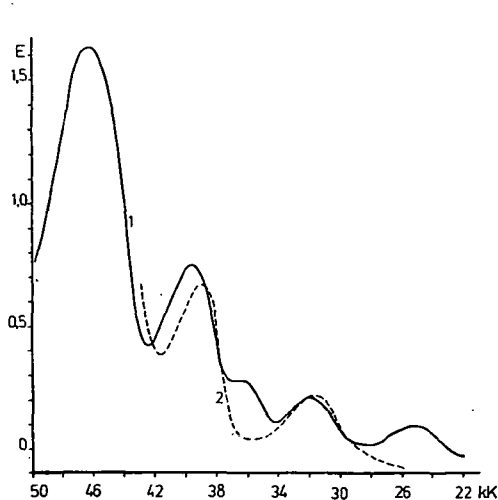


Fig. 1. Absorption spectra of BHSAL-pmda in methanol (1) and in chloroform (2). Concentration $= 2.9 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm

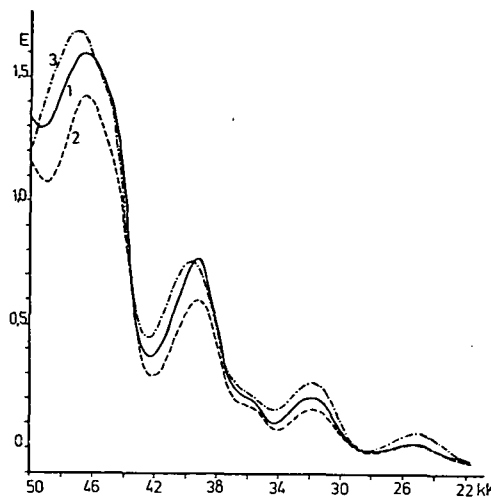


Fig. 2. Absorption spectra of BHSAL-teta (1); THSAL-teta (2); and THSAL-tatea (3). Solvent: ethanol; concentration $= 3.1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm

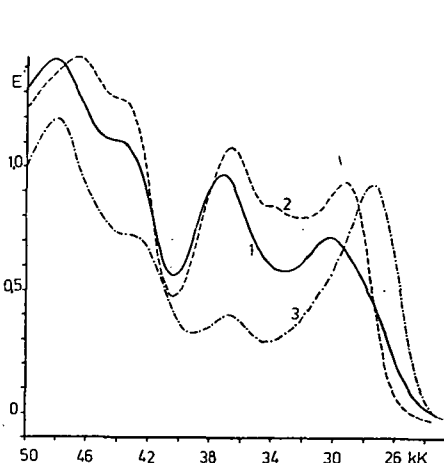


Fig. 3. Absorption spectra of ethanolic solutions. (1) BHSAL-ofda; (2) BHSAL-mfda; (3) BHSAL-pfda. Concentration $= 3.14 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm

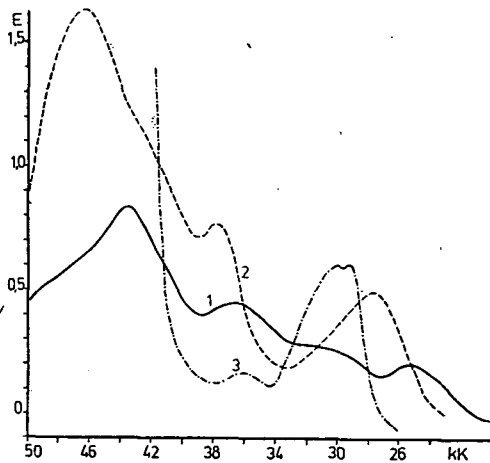


Fig. 4. Absorption spectra of naphthylenediamines. (1) BHSAL-1,2-nfda; (2) BHSAL-1,5-nfda; (3) BHSAL-1,8-nfda. Concentration $= 3.26 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm

(Table II). It is important to note that the spectra of these bases change in time; kinetic investigations are in progress. The characteristic spectral range of the phenylenediamine derivatives in 98% H₂SO₄ will be discussed in a subsequent paper.

The i.r. spectra of these compounds are very complex; the two main frequencies are given in Table III. The spectra show a broad band in the range 2800–3100 cm⁻¹,

Table II
Spectral data on sulphuric acid solutions

No.	nm and log ϵ			
*	220(3.04)	292(4.02)	400(2.70)	—
1	226(4.24)	292(4.56)	357(3.91)	—
2	225(4.44)	283(4.66)	350(4.05)	—
3	225(4.43)	280(4.65)	350(3.94)	—
14	~225	308(4.48)	~380	—
15	~240	323(4.66)	387(4.47)	—
16	~240	266(3.95)	350(4.57)	403(4.62)
17	234(4.22)	282(4.30)	—	403(4.69)
18	223(4.68)	296(4.90)	329(4.43)	~355
19	219(4.89)	291(4.67)	—	394(4.54)
20	221(5.31)	292(4.59)	373(4.22)	—

* salicylaldehyde.

Table III
 ^1H NMR and i.r. data on the Schiff bases

No.	δ ppm ^{a)}				cm ⁻¹ ^{b)}	
	CH ₂ ^{c)}	CH ₂ ^{c)}	CH=N	OH	$\nu\text{C—O}$	$\nu\text{C=N}$
1		3.97	8.55	13.23	1274s	1631s
2	2.13	3.76	8.48	13.45	1276s	1622s
3	1.87	2.68	8.43	13.58	1276s	1632s
4	1.83	3.54	8.35	13.74	1277s	1633s
5	1.50	3.53	8.33	13.73	1278s	1632s
6	1.43	3.51	8.33	13.66	1277s	1633s
7	1.36	3.51	8.31	13.81	1275s	1634s
8	1.35	3.51	8.33	13.84	1276s	1633s
9	1.33	3.52	8.35	13.66	1279s	1637s
10	2.94	3.64	8.36	?	1276s	1633s
11	2.63	3.59	8.26	13.10	1277s	1633s
12	2.80	3.55	8.25	13.15	1278s	1636s
13	2.78	3.48	7.83	12.66	1277s	1637s
14			8.61	13.12	1280s	1622s
15			8.66	13.18	1280s	1624s
16			8.63	13.26	1279s	1617s
18 ^{d)}			8.69	13.20	1272s	1604s
19			8.71	13.35	1263s	1605s
20			8.54	13.22	1250s	1609s

^{a)} in CDCl₃; ^{b)} in CHCl₃; ^{c)} the mean peak of multiplets; ^{d)} 17 is only very slightly soluble.

which is assigned to intramolecularly hydrogen bonded OH. The strong band around 1600—1640 cm⁻¹ is attributed to the $\nu\text{C=N}$ stretch, in view of previous assignments [7, 8]. The position of this band is almost independent of the methylene chain length. The strong band around 1250—1280 cm⁻¹ is ascribed to the phenolic C—O

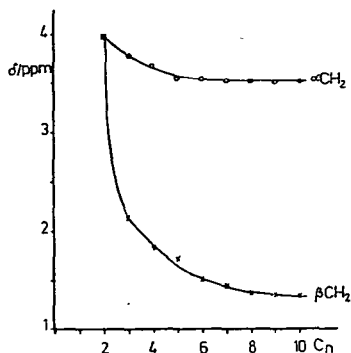


Fig. 5. Plots of ppm values of αCH_2 and βCH_2 signals against number of carbon atoms in alkyl chains of compounds 1—9

(Table III) stretching vibration, in analogy with the assignments of MARVEL ET AL. [9] and KOVACIC [10]. The i.r. spectra of 14—20 in KBr and in chloroformic solution show no marked differences.

The ^1H NMR spectra of the Schiff bases studied contain a sharp singlet at around 8.30—8.70 ppm, which corresponds to the methine proton; the broad signal of the OH can be found between 13.10 and 13.90 ppm (Table III). The αCH_2 signals of compounds 2—9 vary between 3.80 and 3.50 ppm. This triplet system is shifted towards lower ppm values with increase of the chain length; a similar tendency can also be seen for the βCH_2 signals (of Fig. 5). In the spectra of BHSAL-deta and BHSAL-teta the αCH_2 signals are well distinguishable; however, the βCH_2 and the NH signals generally overlap.

References

- [1] Császár, J. et al.: *Acty Phys. Chem.*, Szeged, **24**, 474 (1978); **25**, 129 (1979); **25**, 137 (1979); *Acta Chim. (Budapest)*, **86**, 9, 101, 365 (1975).
- [2] Jonassen, H. B., G. T. Strikland: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 312 (1958).
- [3] Broomhead, J. A., D. J. Robinson: *Austr. J. Chem.*, **21**, 1365 (1968).
- [4] Chatterjee, K. K., B. E. Douglas: *Spectrochim. Acta*, **21**, 1625 (1965).
- [5] Ledbetter, J. W.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2245 (1966).
- [6] Dudek, G. O., E. P. Dudek: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4283 (1964); **88**, 2407 (1966).
- [7] Sokolov, V. P., et al.: *Zh. neorg. Khim.*, **14**, 2401 (1969).
- [8] Biradar, N. S., V. H. Kulkarni: *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1993 (1970).
- [9] Marvel, C. S., S. A. Aspey, E. A. Dudley: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4905 (1956).
- [10] Kovacic, J. E.: *Spectrochim. Acta*, **23 A**, 183 (1967).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЯДА АРОМАТИЧЕСКИХ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Й. Часар

Изучены ^1H ЯМР, электронного возбуждения и ИК спектроскопические свойства двадцати ароматических Шиффовых оснований и определены корреляции между спектральными характеристиками и структурой изученных соединений.

SPECTRA OF SCHIFF BASES IN CONCENTRATED SULPHURIC ACID AND IN SULPHURIC ACID/METHANOL

By
J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 26th May 1982)

The spectral behaviour of Schiff bases derived from salicylaldehyde and alkylenediamines or aromatic diamines has been studied spectrophotometrically in concentrated sulphuric acid and in sulphuric acid/methanol (18.3—2 mol/dm³ H₂SO₄). The first-order rate constants for cleavage of the alkylenediamine derivatives have been calculated. For the *o*-, *m*- and *p*-phenylenediamine derivatives two different phenomena can be observed.

The u.v. absorption spectra of azomethines in different solvents have been discussed in a large number of articles *e.g.* [1—5] and several authors have investigated the ionization and protonation of these bases and other organic compounds [6—8]. Relatively little attention has been paid to the behaviour of Schiff bases in strongly acidic media *e.g.* [9]. In the present communication the spectral properties of sixteen salicylaldimines in concentrated sulphuric acid and in sulphuric acid/methanol systems are reported. For an explanation of the symbols we refer to our earlier paper [10].

Experimental

The preparation of the Schiff bases was described previously [10]. The spectra were recorded between 200 and 600 nm on a SPECORD UV-VIS spectrophotometer at 293±0.1 K, using 0.1, 1.0 and 10 cm quartz cells; the Schiff base concentrations of the solutions varied in the range 2.5—3.1.10⁻⁴ mol/dm³. The solvent series were prepared by dilution of 98% sulphuric acid (Merck p.a.) with spectroscopically pure methanol; the acid concentrations were controlled analytically.

The spectra of the alkylenediamine derivatives and of BHSAL-pfda were run from 200 to 400 nm, at time intervals of 5, 10 or 20 min; the limiting curves were measured after 1440 min. The spectra of the *o*- and *m*-phenylenediamine derivatives were monitored within five min. after the dissolution; no significant change of the spectra can be observed after 2—20 min.

The first-order rate constant, *k*, may be calculated from the relation $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{E_{\infty} - E_0}{E_{\infty} - E_t}$, where *E_t*, *E₀* and *E_∞* are the absorbances at times *t*, *t*=0 and *t*=∞, respectively. The rate constants were obtained from 4 to 5 determinations; the values were reproducible to within ±5%.

Results and discussion

a) *The alkylenediamine derivatives.* The u.v. spectra of the Schiff bases studied show a very characteristic change with time; a set of curves is presented in Fig. 1; the calculated first-order rate constants are listed in Table I. From Fig. 1 it can be seen that three wellmarked isobestic points appear at around 210, 270 and 340 nm, which proves that there is no accumulation of intermediates between the base and the aldehyde resulting from its hydrolysis [e.g.11].

Table I
First-order rate constant measured in 18.30 mol/dm³ sulphuric acid

Compd.	$k \cdot 10^2$	Compd.	$k \cdot 10^2$
BHSAL-en	1.45	BHSAL-nmda	1.65
BHSAL-pda	1.29	BHSAL-dmda	3.84
BHSAL-bda	1.14	BHSAL-deta	2.28
BHSAL-pmda	1.00	BHSAL-teta	1.25
BHSAL-hxmda	2.69	THSAL-teta	0.12
BHSAL-hpmda	1.31	THSAL-tatea	0.57
BHSAL-omda	1.75		

The rate constants, k , decrease in the sequence $C_2 \rightarrow C_6$, which is in agreement with the finding of CHARETTE ET AL. [12]; the k values decrease as the basicity of the amines increases. In the case of longer alkyl chains (C_6-C_{10}) the rate constants show extremely high values for even C atom numbers. A reverse relationship between

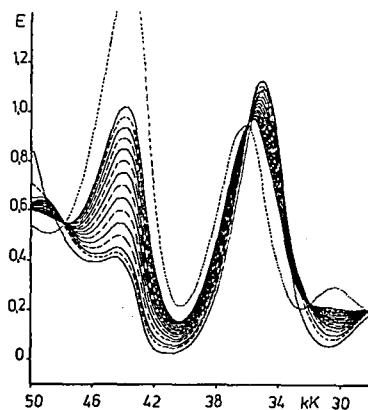


Fig. 1. Spectral changes of THSAL-teta in 18.30 mol/dm³ sulphuric acid; $d = 0.1$ cm; $T = 293$ K; concentration = $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. The curves were monitored at 20 min intervals. The limiting curve was measured after 1440 min

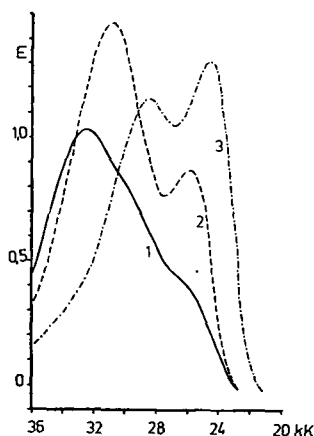


Fig. 2. Absorption spectra of 18.30 M sulphuric acid solutions of 1: BHSAL-ofda; 2: BHSAL-mfda; 3: BHSAL-pfda. Concentration = $3.14 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm

k and the basicity of the amines is found in the case of BHSAL-deta and BHSAL-teta ($\log \beta_n = 23.40$ and 29.11), while THSAL-tatea hydrolyzes about four times as rapidly as THSAL-teta.

From Fig. 1 it is seen that for THSAL-teta a high-intensity band develops at around 225–230 nm; the 290 nm band shows a blue shift and its intensity decreases. The limiting curve, measured after 24 hours, is almost identical to the theoretical curve resulting from the individual curves of the components.

b) *Phenylenediamine derivatives*. The methanolic solutions of the three bases studied show two characteristic bands in the spectral range 250–400 nm, with decreasing intensity in the sequence $o-m-p$. The position of the shorter-wavelength bands scarcely changes, but the second bands show a considerable red shift from o to p . These bands can be assigned to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the aromatic nucleus (Table II).

Table II

Spectral data on methanolic and sulphuric acid solutions of the Schiff bases*

Schiff base	Solvent	nm (log ϵ)			
BHSAL-pfda	MeOH	211(5.09)	~230	266(4.75)	332(4.57)
	H ₂ SO ₄		~225	308(4.48)	~380
BHSAL-mfda	MeOH	216(4.61)	230(4.59)	273(4.52)	343(4.48)
	H ₂ SO ₄		~240	323(4.66)	387(4.44)
BHSAL-pfda	MeOH	209(4.55)	~233	274(4.02)	366(4.31)
	H ₂ SO ₄	~240	266(3.95)	350(4.57)	403(4.62)

* $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 18.30 \text{ mol/dm}^3$.

In concentrated sulphuric acid ($\sim 18 \text{ mol/dm}^3$) a drastic spectral change can be observed (Table II, Fig. 2). BHSAL-ofda exhibits a band at 308 nm, with a shoulder at 380 nm, but the spectra of BHSAL-mfda and BHSAL-pfda show two bands at 323 and 387 nm, and at 350 and 403 nm, respectively, with a reversed intensity relation. It is probable that these spectra can be assigned to the totally protonated forms of the bases.

Depending on the acid concentrations, a set of curves may be measured in the sulphuric acid/methanol systems (Fig. 3). With decreasing acid concentration, the bands in the ranges 290–380 nm and 255–210 nm decrease and increase in intensity, respectively. Below about 9 mol/dm^3 acid, a new band appears at 255 nm; the limiting curves, at about 4 mol/dm^3 acid, correspond to the curves calculated from the methanolic spectra of the Schiff base components.

The curves at higher ($> 10 \text{ mol/dm}^3$) and lower ($< 10 \text{ mol/dm}^3$) acid concentrations give isobestic points at 265 and 230 nm, respectively. It is possible that in the former concentration range a gradual deprotonation takes place, and in the latter range a gradual disintegration of the Schiff bases; the various species form equilibrium systems. It must be noted that plots of the molar extinction coefficient ϵ_{292} against $\log c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ are sigmoid curves (Fig. 4); the inflection points for o - and m -derivatives lie at 9.7 and 11.6 mol/dm^3 acid, respectively (Table III).

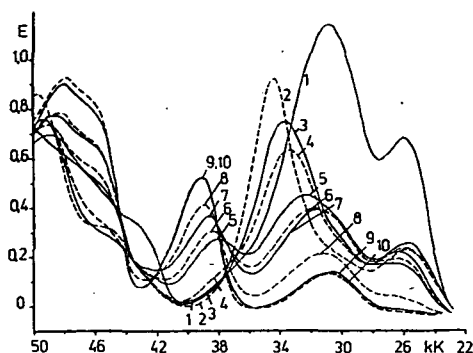


Fig. 3. Changes in spectra of BHSAL-mfda in sulphuric acid/methanol mixtures. $c_{H_2SO_4} = 1$: 18.30; 2: 17.40; 3: 13.95; 4: 11.83; 5: 9.75; 6: 9.06; 7: 8.36; 8: 6.96; 9: 5.57; 10: 4.16 mol/dm³. $c_{s.b.} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm

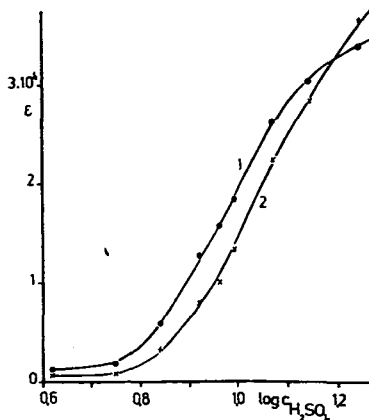


Fig. 4. Plot of ϵ_{292} values vs. $\log c_{H_2SO_4}$ for BHSAL-ofda (1) and BHSAL-mfda (2)

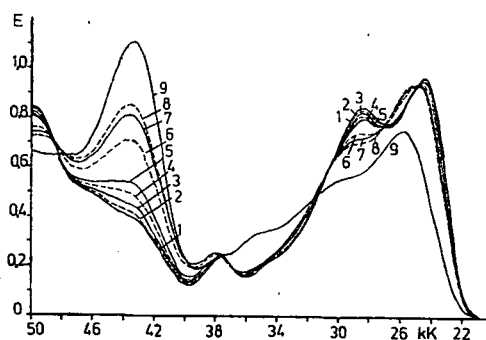


Fig. 5. Spectral changes of BHSAL-pfda with time: $t = 1$: 1.5; 2: 20; 3: 45; 4: 75; 5: 105; 6: 240; 7: 360; 8: 420; 9: 1440 min. $c_{s.b.} = 2.5 \cdot 10^{-4}$; $c_{H_2SO_4} = 18.30$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm; $T = 293$ K

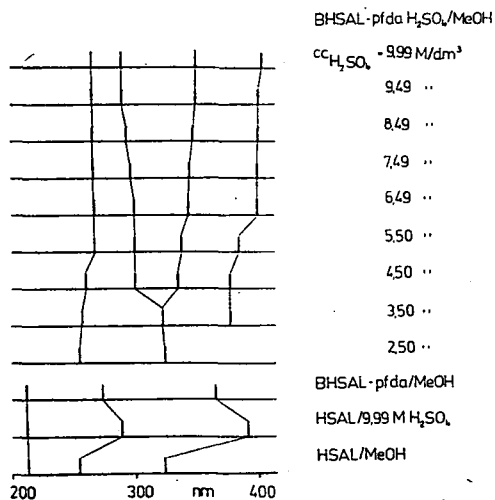


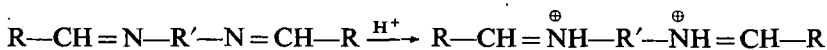
Fig. 6. Schematic representation of spectral changes of BHSAL-pfda in the presence of sulphuric acid of different concentrations in methanol

BHSAL-pfda is only very slightly soluble in the usual solvents and at every acid concentration the spectra show a characteristic change with time (see e.g. Fig. 5).

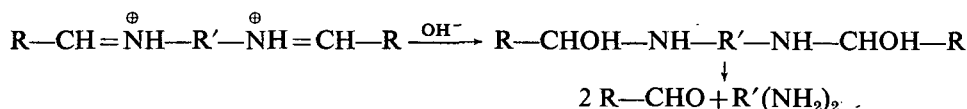
Two ranges are distinguishable between acid concentrations of 4 and ~18 mol/dm³. Between ~18 and ~13 mol/dm³, the spectra show a drastic change

in the range 210–250 nm; a new band develops at 230 nm. Approximate calculations for 18.20, 17.40, 15.60 and 13.70 mol/dm³ acid give half-times of 270, 360, 540 and 720 min, respectively. Below 13.70 mol/dm³ acid this spectral range remains almost unchanged, but above 320 nm a very significant intensity change can be observed. The band-shifts for the calculated $t=0$ spectra are listed in Fig. 6. For the three spectral ranges around 240, 290 and 350 nm, it can be stated that the intensities decrease as the acid concentrations decrease from ~18 to ~9 mol/dm³; below 9–10 mol/dm³ there is a slight increase in intensity. Below ~7 mol/dm³ acid, the spectra correspond to the theoretical curves calculated from the methanolic spectra of the Schiff base components (Fig. 7).

We assumed that in concentrated sulphuric acid the molecules are initially in the cationic form:



The first step of the transformation would be OH^- addition (~1 mol/dm³ water is present) and the carbinolamine intermediate would be decomposed, resulting in amine and aldehyde. A strong base should give a conjugated acid with less electro-positive character on the nitrogen atom, and consequently this base would be less sensitive to attack by hydroxyl ion. Accordingly, regardless of whether this attack or the decomposition of the carbinolamine intermediate is the rate-determining step, the same inverse relationship may be expected:



This mechanism requires further detailed investigations; these are in progress.

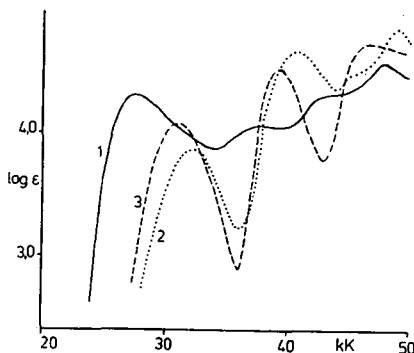


Fig. 7. Comparison of theoretical and experimental absorption curves. 1: BHSAL-pfda in methanol; 2: curve calculated from spectra of methanolic solutions of amine and aldehyde, respectively; 3: absorption curve of the Schiff base in 4.16 mol/dm³ sulphuric acid in methanol.

Table III

ϵ_{292} values of solutions with different sulphuric acid contents (mol/dm³)

Compd.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$	17.40	13.95	11.83	9.75	9.06	8.36	6.96	5.57	4.16
BHSAL-ofda		34 200	30 500	26 400	18 600	16 000	12 800	6000	2000	1400
BHSAL-mfda		36 800	28 400	22 500	13 500	10 100	8 000	3300	800	500

References

- [1] Ebara, N.: Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 534 (1960).
- [2] Minkin, V. I. et al.: Doklady, **145**, 336 (1962); Z. Phys. Khim., **38**, 1718 (1964).
- [3] Császár, J. et al.: Acta Phys. Chem. Szeged, **25**, 129, 137 (1979); **24**, 474 (1978); Acta Chim., Budapest, **86**, 101 (1975).
- [4] Brocklehurst, P.: Tetrahedron, **18**, 299 (1962).
- [5] Dudek, G. O. et al.: J. Am. Chem. Soc., **86**, 4283 (1964); **88**, 2407 (1966); J. Org. Chem., **32**, 2016 (1967).
- [6] Chatterjee, K. K., B. E. Douglas: Spectrochim. Acta, **21**, 1625 (1965).
- [7] Charette, J., G. Falthansl, Ph. Teyssie: Spectrochim. Acta, **20**, 597 (1961).
- [8] Hammett, L. P. et al.: J. Am. Chem. Soc., **57**, 2103 (1935); **54**, 4239 (1932); Paul, M. A., F. A. Long: Chem. Rev., **57**, 1 (1957).
- [9] Koleva, B. M., B. I. Stepanov: Zh. Vses. Khim. Obshchest., **12**, 348 (1967).
- [10] Császár, J.: Acta Phys. Chem., Szeged **28**, 135 (1982).
- [11] Reeves, R. L.: J. Am. Chem. Soc., **84**, 3332 (1962).
- [12] Charette, J., et al.: Bull. Soc. Chim. Belges, **74**, 518 (1965).

СПЕКТРЫ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ
КИСЛОТЕ

Й. Часар

Изучены спектроскопические свойства Шиффовых оснований полученных из салицилальдегида и алкилдиаминов, а также ароматических диаминов в концентрированных растворах серной кислоты ($\sim 10-2 \text{ mol/dm}^3$). Для распада производных алкилдиаминов получены константы скорости первого порядка. Для о-, m-, и p-фенилендиамино производных найдены два различных явления.

HYDROGEN CHLORIDE ACCELERATED DECOMPOSITION OF 2,2-AZOBISPROPANE

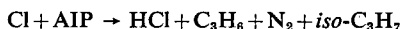
By

L. SZIROVICZA

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 23rd April, 1982)

The gas-phase pyrolysis of 2,2-azobispropane ($iso-C_3H_7-N=N-iso-C_3H_7$; AIP) was studied in the presence of hydrogen chloride at 494–546 K in a static system. The rate of decomposition of AIP was accelerated by hydrogen chloride vapour. The acceleration has been explained by the following chain reactions:



The rate constant for recombination of the *isopropyl* radical was estimated from the extent of acceleration.

Introduction

Hydrogen chloride is known to alter the rates of thermal decomposition of some organic compounds in the gas phase [1, 2]. The effect may be caused by catalysis of the transfer of hydrogen between decomposing reactant and free radicals. The result of such catalysis may be an increase in reaction rate due to catalysis of a rate-determining hydrogen-transfer step.

Measurement of the catalytic effect of hydrogen chloride has proved to be a suitable means for determination of the rate constants of some elementary reactions [3, 4]. Similarly, the pyrolysis of 2,2-azobispropane ($iso-C_3H_7-N=N-iso-C_3H_7$; AIP) in the presence of hydrogen chloride seemed to be suitable for the estimation of the rate constant of *isopropyl* radical recombination.

Experimental

The static reaction system and the analytical methods applied on the gas-chromatograph were described earlier [5, 6]. AIP was prepared by the RENAUD—LEITCH method [7] and was purified by intensive washing with water and low-temperature distillation. It was 99.8% pure, containing acetone and diethyl ether as impurities.

Hydrogen chloride vapour was prepared from the aqueous solution (Merck) by dehydration with concentrated sulphuric acid, and was dried by passage through a trap at 195 K and collected at 87 K.

Results and Discussion

The kinetics of thermal decomposition of AIP in the gas phase were reported earlier [8]. We have recently found that the rate of decomposition of this compound increases in the presence of hydrogen chloride. The acceleration can be characterized by the ratio k_{HCl}/k , where k_{HCl} and k are the rate constants of the decomposition of AIP in the presence and in the absence of hydrogen chloride, respectively. The values of k_{HCl} and k were determined from the slopes of the $\log ([\text{AIP}]_0/[\text{AIP}])$ vs. t (t =time) graphs, where $[\text{AIP}]_0$ and $[\text{AIP}]$ are the concentrations of AIP at zero time and at time t , respectively.

The extent of the acceleration depends on the concentration of hydrogen chloride. This is shown in Figure 1.

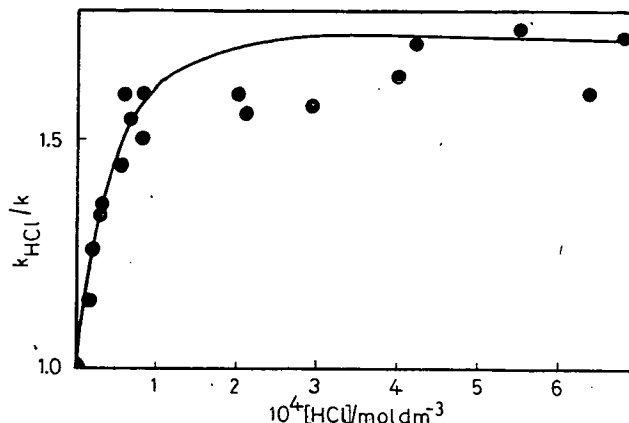


Fig. 1. The effect of HCl on the rate of decomposition of AIP

At low concentrations of hydrogen chloride the value of k_{HCl}/k is proportional to the concentration of hydrogen chloride. At higher HCl concentrations the acceleration reaches a limiting value, with k_{HCl}/k 1.7, independently of the temperature between 494 and 523 K.

The following products were identified by gas-chromatography: nitrogen, propane, propylene, 2,3-dimethylbutane (DMB) and 4-methylpentene-1 (4MP1). The products and the product composition were to be the same in the HCl-influenced (if $[\text{HCl}] < 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) and in the uninfluenced decomposition of AIP.

To explain the observations, the following mechanism can be considered:

- (i) $\text{AIP} \rightarrow 2 \text{ iso-C}_3\text{H}_7 + \text{N}_2$
- (c) $2 \text{ iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$ (DMB)
- (d) $2 \text{ iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$
- (1) $\text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{AIP} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6 \cdots \text{N} \cdots \text{iso-C}_3\text{H}_7$
- (2) $\text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_5$ (allyl)
- (3) $\text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$ (4MP1)
- (4) $\text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{Cl}$
- (5) $\text{Cl} + \text{AIP} \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2 + \text{iso-C}_3\text{H}_7$

By analogy with [4] the effect of HCl can be explained by reactions (4) and (5).

At higher concentrations of HCl ($>10^{-4}$ mol dm $^{-3}$) the initial rate of formation of DMB decreases, while that of 4MPI increases. This experimental observation can be interpreted as follows. Some AIP reacts in reaction (5) the products of which are N $_2$, C $_3$ H $_6$ and *iso*-C $_3$ H $_7$. In this reaction [*iso*-C $_3$ H $_7$] is lower than in the uninfluenced reaction, where most of the AIP molecules decompose to N $_2$ and 2 *iso*-C $_3$ H $_7$. (It should be noted that the role of reaction (1) in the consumption of AIP is about 10% and it is thus not too important in comparison with reaction (i) as was shown earlier [8].) The lower initial rate of formation of DMB can therefore be explained by the lower concentration of *isopropyl* radicals. The concentration of *iso*-C $_3$ H $_7$ can also be decreased by the enhanced importance of reaction (2), which is a consequence of the higher concentration of C $_3$ H $_6$ resulting from reaction (5).

As concerns the reaction at low conversion, where the main hydrogen donor is AIP, it can be concluded that the extent of acceleration is equal to the rate of reaction (5). On the basis of the mechanism, it is easy to understand that in this system the rate of reaction (5) is equal to that of reaction (4). The rate of decomposition of AIP in the presence of HCl can therefore be given by the Eqn (I):

$$R_{\text{HCl}} = R + k_4[\text{HCl}][\text{iso-C}_3\text{H}_7] \quad (\text{I})$$

R_{HCl} and R are the initial rates of decomposition of AIP with and without HCl, respectively; k_4 is the rate constant of reaction (4). For Eqn (I) [*iso*-C $_3$ H $_7$] has been taken from the rate expression for reaction (c). From the rearranged Eqn (I) the rate constant of recombination of *iso*-C $_3$ H $_7$ can be given by Eqn (II):

$$k_c = \frac{k_4^2[\text{HCl}]^2 R_{\text{DMB}}}{[R_{\text{HCl}} - R]^2} \quad (\text{II})$$

where R_{DMB} and k_c are the initial rate of formation of DMB and the rate constant of *isopropyl* combination, respectively. Beside measurable quantities, Eqn (II) contains k_4 , which is also necessary for the estimation of k_4 . Measured values of k_4 are not available, and they were therefore calculated from the rate constant of the back reaction (k_{-4}) by thermochemical calculations. The rate constant of reaction (-4) was taken from the paper of KNOX and NELSON [9]:

$$\log(k_{-4}/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 10.87 - (2.75 \text{ kJ mol}^{-1})/2.3 \text{ RT}$$

Thermochemical data used in the calculations were taken from the literature [10, 11] and are shown in Table I.

Table I

Thermochemical data [10,11] for *iso*-C $_3$ H $_7$ + HCl \rightarrow C $_3$ H $_8$ + Cl

	$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{S_{298}^0}{\text{J K}^{-1}}$	$\frac{c_{p298}^0}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{c_{p400}^0}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{c_{p500}^0}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
<i>iso</i> -C $_3$ H $_7$	73.6	280.3	73.2	89.5	103.8
HCl	-92.3	186.8	29.3	29.3	29.3
C $_3$ H $_8$	103.8	269.1	73.6	94.1	113.0
Cl	120.9	165.3	21.8	22.2	22.6

The results of calculations at 494 K are as follows: $k_{-4} = 3.78 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; equilibrium constant of reaction (4):

$$K_4 = 3.16 \cdot 10^{-6}; \quad k_4 = 1.19 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

The rate constant of isopropyl combination was calculated *via* Eqn (II). Experimental data and the results are given in Table II.

Table II
Experimental data and estimated k_c

$\frac{10^9 \cdot R_{\text{DRB}}}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{10^5 [\text{HCl}]}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{k_{\text{HCl}}}{k}$	$\log (k_c / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$
2.3	1.48	1.16	9.2
2.3	3.22	1.36	9.2
2.3	2.27	1.26	9.2
2.3	5.80	1.45	9.5
2.2	7.13	1.54	9.5
2.3	3.08	1.34	9.2
2.2	6.48	1.60	9.3

$T = 494 \text{ K}$; $[\text{AIP}]_0 = 3.24 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Table III
Rate constant for reaction
 $2 \text{ iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{DMB}$

$\log (k_c / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Method	Temperature K	Reference*
9.5 ± 0.2	VLPP	683—808	[4]
9.5 ± 0.1	MMS	298	[12]
9.8 ± 0.3	MMS	301—424	[13]
9.3 ± 0.2	See text	493—523	this work

* Neglecting any temperature coefficient
VLPP = very low pressure pyrolysis
MMS = molecular modulation spectroscopy

The error in the calculation of k_4 is not included in the results shown in Table II. Taking into account the errors of estimation and measurements, the rate constant of isopropyl combination can be given by the expression:

$$k_c = 10^{9.3 \pm 1.2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

This value is comparable with rate constants of isopropyl recombination determined by other methods.

The value for k_c determined for the HCl accelerated decomposition of AIP is not in contradiction with the literature data shown in Table III. In spite of the inaccuracy in the value of k_c (owing to the high limiting error), the agreement with the literature data gives some evidence for the validity of the mechanism suggested.

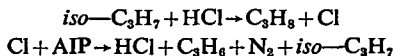
References

- [1] *Rebick, C.*: Frontiers of Free Radical Chemistry, Academic Press 1980.
- [2] *Muller, J., F. Baronnet, G. Scacchi, M. Dzierzynski, M. Niclause*: Int. J. Chem. Kinetics **9**, 425 (1977).
- [3] *Anderson, K. H., S. W. Benson*: J. Chem. Phys. **40**, 3747 (1964).
- [4] *McMillan, D. F., D. M. Golden, S. W. Benson*: J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4403 (1972).
- [5] *Szirovicza, L., F. Márta*: Int. J. Chem. Kinetics **8**, 897 (1976).
- [6] *Szirovicza, L., F. Márta*: Rect. Kinet. Catal. Lett. **2**, 383 (1975).
- [7] *Renaud, R., L. C. Leitch*: Canad. J. Chem. **32**, 545 (1954).
- [8] *Szirovicza, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **25**, 147 (1979).
- [9] *Knox, J. H., N. Nelson*: Trans. Faraday Soc. **55**, 973 (1959).
- [10] *Benson, S. W.*: Thermochemical Kinetics, 2nd. Ed., John Wiley and Sons, New York, (1976).
- [11] *Seres, L., L. Zalotai, F. Márta*: Acta Phys. et Chem. Szeged **23**, 433 (1977).
- [12] *Parkes, D. A., C. P. Quinn*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **72**, 1952 (1976).
- [13] *Arrowsmith, P., L. J. Kirsch*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **74**, 3016 (1978).

УСКОРЕННЫЙ ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ РАСПАД 2,2-АЗОБИСПРОПАНА

Л. Сировица

Изучен пиролиз 2,2-азобиспропана (AIP) в присутствии HCl при 494—546 К в статической системе. Скорость распада AIP увеличивался в присутствии паров HCl. Ускорение можно объяснить следующей цепной реакцией



Константа скорости рекомбинации изо-пропильных радикалов была рассчитана по ускорению реакций.



THERMAL DECOMPOSITION OF PROPANE IN A RECIRCULATION SYSTEM, I. A SIMPLE APPARATUS FOR THE PRODUCTION OF SELF-INHIBITION-FREE EXPERIMENTAL CONDITIONS

By

I. BÁRDI

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

T. BÉRCES

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences,
Budapest, Hungary.

(Received 2nd June, 1982)

A simple, all-glass circulation system was constructed in which the self-inhibition occurring in the pyrolysis of short-chain paraffins can be eliminated using an olefin-absorbent.

The rates of many decomposition reactions in the gas phase decrease with time much more markedly than can be explained on the basis of the consumption of the starting material. This phenomenon is called self-inhibition, it is frequently observed in the thermal decomposition of paraffin hydrocarbons. Except for *n*-butane, the self-inhibition is detectable in the pyrolysis of all shorter-chain hydrocarbons, in the very early stages of the decomposition.

The phenomenon has been well known for 50 years, but intensive investigations started only in 1962. Since that time many papers have been published in this field. Mention should be made of the work of PURNELL ET AL. [1—5], NICLAUSE AND HIS COWORKERS [6—9], and ZALOTAI, BÉRCES, MÁRTA [10].

In most cases, the appearance of self-inhibition leads to a change in the product distribution too. On the basis of this experimental fact, LEATHARD [11] categorized this self-inhibition into three types:

- (i) No change in product distribution accompanies the self-inhibition.
- (ii) There is a small alteration in the product distribution as a sequence of the self-inhibition, only the products of chain termination changing:
- (iii) There is a significant change in the product distribution.

The self-inhibition is caused by the unsaturated products produced during the decomposition. On this basis two types of self-inhibition are mentioned in the literature. One type is "addition self-inhibition". In this case the reaction responsible for the self-inhibition is the addition of an atom (mostly H atom) or free radical to the double bond of a product olefin. The second type is "abstraction self-inhibition", in which the self-inhibition is produced by hydrogen abstraction from the olefin

molecules. It is believed that the structure of the decomposing olefin determines what type of self-inhibition occurs during the decomposition.

It can be seen from the foregoing that the formation of the product olefins has a very important effect on the decomposition of paraffin hydrocarbons. If in some way we can ensure the continuous removal of the olefins formed during the pyrolysis, we have an easy method in which the self-inhibition is eliminated. In this paper we describe a simple system in which we have tried to produce self-inhibition-free pyrolysis conditions. The decompositions were conducted in a recirculation system, and the product olefins were continuously absorbed by an olefin-absorber.

Experimental

The scheme of our apparatus is shown in Fig. 1. The apparatus consists of four main parts:

1. Part for producing and measuring the vacuum.
2. Part for storing the reagents.
3. Recirculation system, which consists of a stirred flow reactor, the circulation pump, and a U-tube containing the olefin-absorber.
4. Analysis part.

Before each experiment, the apparatus was carefully evacuated with a mercury diffusion pump to 10^{-4} Torr. The pressure was measured with a Penning-Pirani Vacuummeter (VEB Funk-Technik, DDR). The reagents were stored in 5 dm³ glass bulbs equipped with greaseless (Rotafllo) taps (Nos. 9 and 10 in Fig. 1). The reagents

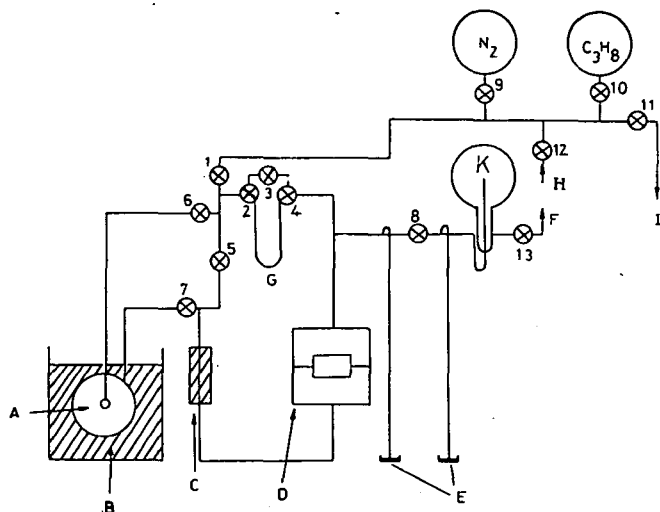


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus

A stirred flow reaction vessel, B air-heated oven, C rotameter, D electromagnetic pump, E mercury manometers, F to the sampling valve, G olefin absorber, H reactant inlet, I to the vacuum, K bulb for collecting samples for g.c. analysis ⊗ denotes greaseless (Rotafllo) taps

were circulated by a horizontal electromagnetic pump. The piston of this pump was made of glass, and its inside was finely polished. The teflon-covered iron core was located in the piston. This iron core was moved by two oppositely conducting electromagnets (D_1 and D_2 in Fig. 2). The electromagnets were controlled by a transistorized multivibrator the amplitude and frequency of which were variable. To guarantee unidirectional gas flow, the two ends of the piston were supplied with glass check valves (B_1 — B_4 in Fig. 2). The circulation rate was varied between 3 and 65 dm³/hour in the pressure range 10—760 Torr. The working of the circulation pump was reliable; the output was constant with time. To adjust and to control the flow rate in the system, a rotameter built into the system was used (C in Fig. 1).

The decomposition was conducted in a stirred flow glass reactor, made after the description of MULCAHY [12] (see Fig. 3). The volume of the reactor was

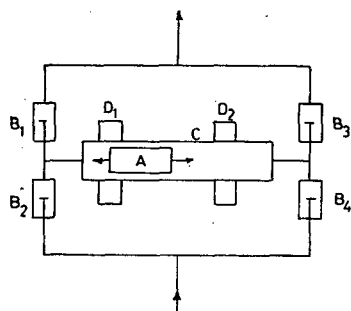


Fig. 2. Schematic diagram of the horizontal electromagnetic pump A teflon-coated iron core, B_1 — B_4 glass check valves, C piston house, D_1 , D_2 electromagnets

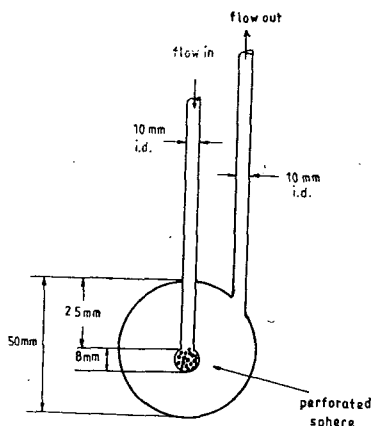


Fig. 3. Stirred flow reaction vessel

0.05291 dm³. It was positioned in an air-heated furnace (A and B in Fig 1); the temperature was measured with a Pt thermoelement. The temperature was constant to within $\pm 0.3^\circ\text{C}$.

Olefin-absorber. To attain the decrease of the self-inhibition, our first goal was to find a selective absorber which can immediately and with good efficiency absorb the olefins produced during the decomposition, but at the same time does not absorb the paraffin compounds.

Many methods are known in the literature for the absorption of gaseous olefins. One of the earliest methods was the use of sulfuric acid in the liquid form [3] or adsorbed onto a support [14] or the use of liquid sulfuric acid saturated with Ag_2SO_4 [14, 15]. The main disadvantages of these methods are that the absorber is very sensitive to water, it loses its capacity very quickly, and the absorption of ethylene and acetylene are not quantitative. Another very frequently used method is absorption using mercury (II) perchlorate (MP) [16—19]. In this method a gas-chromatographic

support is coated with MP. MP does not react with saturated hydrocarbons, whereas the unsaturated compounds remained in the form of complex compounds. Adding perchloric acid (PA) to MP significantly increases the capacity.

In our early investigations we tested different types of olefin absorbers. The best results were achieved with the MP—PA system, and in later studies we used this absorber. The MP—PA absorber was made by the reaction of HgO(red) with PA, the MP produced being coated onto a measured amount of g.c. support. (Type MHI, Reanal, Hungary). The concentration of this absorber solution was 1 mol/dm³ (for MP and PA too). After the coating, the absorber was air-dried and until use it was stored in a dark, closed container. For experimental use the MP—PA absorber was taken in a glass U-tube which was connected to the circulation part of the apparatus (see G in Fig. 1). The U-tube was closed with greaseless taps 2 and 4. It was found to be easy to evacuate the absorber, which could be used for a long time without losing its capacity, and after the change of the absorber the experiments were reproducible. The absorber in the apparatus was stored under a nitrogen atmosphere in the dark. In our experiments the absorber was changed every 3 months.

Experimental methods used during pyrolysis of propane

Before any pyrolysis the system was carefully evacuated, the reaction vessel was filled with oxygen-free nitrogen to 1 atmosphere and taps 6 and 7 were closed (see Fig. 1). The U-tube containing the absorber was always evacuated only with a rotary oil pump (to avoid the complete dryness of the absorber, in which case its capacity decreases significantly); the U-tube was flushed out 3 times with pure nitrogen and was finally filled up to 1 atmosphere with nitrogen. The U-tube was closed by greaseless taps 2 and 4. The reactant at the desired pressure was admitted into the circulation system by opening taps 1, 3 and 5. After this, the circulation system was also filled up to 1 atmosphere with nitrogen.

To ensure good mixing of the paraffin-nitrogen mixture, before each experiment the gas mixture was circulated for 10 minutes with the electromagnetic pump. In runs in which the olefin-absorber was used, taps 2 and 4 were opened and tap 3 closed simultaneously and the circulation was continued for 10 minutes. The reaction was started by opening taps 6 and 7 and closing tap 5 simultaneously. During the experiments the reaction times were always longer than 15 minutes, to avoid mixing problems. The reaction was stopped by the opening of tap 8, and the contents of the reaction vessel and the circulation system were expanded into an evacuated bulb. (K in Fig. 1). The volume of this part of the apparatus was 0.56478 dm³ (bulb + glass tubes together). The pressures of the samples were measured with the mercury manometer (E). From the sampling bulb, the samples were transferred into a gas sampling valve and their compositions were determined with g.c. methods. For evaluation of our experiments calibrations were performed using known concentrations of calibrant gases.

Results and Discussion

Determination of capacity of MP—PA absorber

It was very important for us to know the capacity of the absorber used in our experiments. The capacity measurements were made in the following way: pure olefin compounds (ethylene or propylene) were measured into the circulation system and the pressure was made up with oxygen-free pure nitrogen to 1 atmosphere. With taps 2 and 4 open (and simultaneously tap 3 closed) the olefin-nitrogen mixture was started to circulating through the absorber for a long time (4-6 hours). After this stage the olefin content of the mixture was determined with g.c. methods. The partial concentrations of olefins examined were chosen to be very close to the maximum concentration of olefins produced during the pyrolysis (in our case about 10 Torr). From the results it emerged that at maximum olefin concentrations (~ 10 Torr) complete absorption did not take place (even with a 6-hour circulation), but a small concentration of ethylene and propylene remained. The pressure of the remaining olefin was about $2 \cdot 10^{-2}$ Torr. This olefin level did not change when the experiment was repeated with fresh absorber. (The detection limit of olefins in our system was $5 \cdot 10^{-3}$ Torr.).

Determination of residence time distribution

It is very important to know the residence time distribution of the reactor because from this conclusions can be drawn on the flow conditions and the effectiveness of the mixing in the system. The fluid elements flowing through the reactor, even an ideal case, do not spend the same time in the reactor (*i.e.* the residence time changes). We measured the residence time distribution with a tracer method [20]. The essence of this is as follows: At time $=0$, we instantaneously inject a known amount of tracer into the flow of fluid, and measure the concentration of the tracer in the exit stream as a function of time. Let $c(t)$ represent the concentration of tracer in the effluent at time t , and let v be the flow rate of fluid through the vessel. Between times t and $t+dt$ the amount of tracer in the exit stream is

$$q_0 E(t) dt = c(t) v dt$$

where q_0 is the amount of tracer injected into the stream, and $E(t)$ is the residence time density function [21, 22]. By definition $E(t) dt$ denotes the fraction of tracer leaving the system between times t and $t+dt$. From this

$$E(t) = v/q_0 c(t)$$

Hence by suitable transformation, the $c(t)$ curve is converted to $E(t)$. Introducing θ , the relative residence time, where

$$\theta = t/\bar{t}$$

(t =real residence time and \bar{t} =apparent residence time)

$$E(\theta) = \bar{t} e^{-\theta} \quad \text{or} \quad \log E(\theta) = \log E - \theta$$

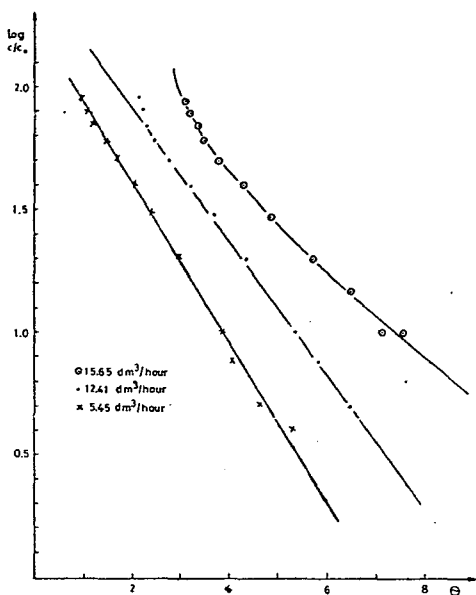


Fig. 4. Plots of $\log c/c_0$ vs. θ at different flow rates (N. B. curve B is transferred by 1 and curve C by 2 units on the θ axis, for convenience)

If the reactor is an ideal, well-mixed reactor, $\log E(\theta)$ vs. θ plots give straight lines.

The residence time distribution of our reactor was determined in the following way: the reactor was positioned in the thermostatic chamber of the g.c. apparatus (Carlo Erba ATC/f, equipped with TC detector) and connected into the g.c. line. As tracer, propane was used; this was injected *via* gas sampling valve, the amount of sample being 0.5 ml. Nitrogen was used as carrier gas. After the injection of the tracer into the reactor, the recorder of the chromatograph directly gave the $c(t)$ curve. The tracer measurements were made at 150 °C, a detector current of 170 mA and a chart speed of 1/3—1/4 inches per min. The flow rate of carrier gas being varied in the range 5.5—16.5 dm³/hour. $\log c/c_0$ values (which were calculated from the $c(t)$ curves)¹ were plotted against θ (where $\theta = tv/V$, V is the volume of the reactor and v is the flow rate in dm³/hour).

Some typical experimental results are shown in Fig. 4. It can be seen that at a flow rate of 12 dm³/hour the $\log c/c_0$ vs. θ plot gives a good straight line, *i.e.* our reactor behaves as a well-stirred reactor. Above and below this flow rate there are minor deviations from the linearity.

References

- [1] Leathard, D. A., J. H. Purnell: *Proc. Roy. Soc. A* **305**, 517 (1968).
- [2] Konar, R. S., J. H. Purnell, C. P. Quinn: *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1319 (1968).
- [3] Halstead, M. P., R. S. Konar, D. A. Leathard, R. M. Marshall, J. H. Purnell: *Proc. Roy. Soc. A* **310**, 525 (1969).
- [4] Bull, K. R., R. M. Marshall, J. H. Purnell: *Proc. Roy. Soc. A* **342**, 259 (1975).
- [5] Marshall, R. M., J. H. Purnell, P. D. Storey: *Proc. Roy. Soc. A* **263**, 503 (1978).
- [6] Jezequel, J.-Y., F. Baronnet, M. Niclaude: *J. Chim. Phys.* **75**, 901 (1978).
- [7] Jezequel, J.-Y., F. Baronnet, M. Niclaude: *J. Chim. Phys.* **75**, 773 (1978).
- [8] Baronnet, F., G. M. Come, M. Niclaude: *J. Chim. Phys.* **71**, 1214 (1974).
- [9] Baronnet, F., M. Dzierzynski, G. M. Come, R. Martin, M. Niclaude: *Int. J. Chem. Kinetics* **3**, 197 (1971).
- [10] Zalotai, L., T. Bérces, F. Márta: *Magy. Kém. Folyóirat* **78**, 335 (1972), *ibid* **78**, 341 (1972), *ibid* **78**, 549 (1972), *ibid* **78**, 556 (1972).
- [11] Leathard, D. A.: *Int. Gas Kinetics Symp. Szeged, Preprints* p. 263 (1969).
- [12] Mulcahy, M. F. R., D. J. Williams: *Aust. J. Chem.* **14**, 534 (1961).
- [13] Rowan, Jr. R.: *Anal. Chem.* **33**, 658 (1961).
- [14] Martin, R. L.: *Anal. Chem.* **32**, 336 (1960).

- [15] *Beyer, H.*: Acta Chim. Hung. **73**, 3113 (1972).
- [16] *Martin, R. L.*: Anal. Chim. **34**, 897 (1962).
- [17] *Coulson, D. M.*: Anal. Chem. **31**, 906 (1959).
- [18] *Soulages, N. L., A. M. Brieva*: J. Chrom. Sci. **9**, 492 (1971).
- [19] *McEwan, D. J.*: Anal. Chem. **38**, 1047 (1966).
- [20] *Patat, F., K. Kirchner*: Ipari Fizikai Kémiai Praktikum, p. 180, Műszaki Kiadó, Budapest.
- [21] *Danckwerts, P. V.*: Chem. Eng. Sci. **2**, 1 (1953).
- [22] *Seinfeld, J. H., L. Lapidus*: Mathematical Methods in Chemical Engineering, Vol. 3. Prentice Hall Inc. 1974.

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПРОПАНА В РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЕ I.
ПРОСТОЙ ПРИБОР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
С ИСКЛЮЧЕНИЕМ САМОИНГИБИЦИИ

И. Барди, Т. Берцеш

Описано создание экспериментальных условий с применением олефинабсорбера для исключения самоингибции при пиролизе углеводородов с низким молекулярным весом.



THERMAL DECOMPOSITION OF PROPANE IN A RECIRCULATION SYSTEM, II. INVESTIGATIONS IN THE ABSENCE OF OLEFIN-ABSORBER

By

I. BÁRDI

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

T. BÉRCES

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences,
Budapest, Hungary

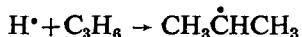
(Received 2nd June, 1982)

The pyrolysis of propane was carried out in a circulation system at four temperatures between 495 and 545 °C, with an initial propane pressure of 82 Torr, at moderate conversions. Under the given experimental conditions the ratio of methane to hydrogen (α) slightly changed with conversion and increased with temperature, in agreement with literature observations. A reaction mechanism was derived on the basis of previous experimental investigations and these experiments. The α values calculated in accordance with this mechanism are in agreement with the experimental values.

Introduction

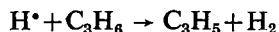
To test the recirculation system described earlier [1], propane was chosen as a model compound, because only a few, simple products are formed during its decomposition and these can easily be separated with g.c. methods. Further, the mechanism of propane decomposition is well understood, and the kinetic parameters are generally well known and reliable.

The decomposition of propane and the self-inhibition occurring in the early stages of the decomposition were investigated in detail by PURNELL AND HIS COWORKERS [2, 3]. The reaction was studied at initial pressures of 25–260 Torr, over the temperature range 450–560 °C, at low conversions, in a static system. It was established that at low conversions only five products are formed in detectable amounts. Self-inhibition was very significant in the early stages of the decomposition, and for this self-inhibition the reaction



was responsible.

According to NICLAUSE AND COWORKERS [4] and EDELSON and ALLARA [5], the reaction



also plays a significant role in the self-inhibition.

Purnell et al found that the extent of self-inhibition decreases under 500 °C and practically comes to an end under 460 °C. These experimental findings were explained in that at lower temperatures the wall-recombination of H atoms becomes more significant.

The pyrolysis of propane was investigated in great detail, over wide pressure, temperature and conversion ranges by ZALOTAI, BÉRCES and MÁRTA [6—8]; they concluded that in the thermal decomposition of propane, three different kinetic regions exist, depending on the extent and the characteristics of the olefin-inhibition, and that these regions might be characterized by different kinetic mechanism. The change in the kinetics of the decomposition is a consequence of the different reactions of the product olefins. ZALOTAI, BÉRCES AND MÁRTA stated that the kinetics of the thermal decomposition of propane

- up to 0.3% conversions follows a simple mechanism of Rice-Herzfeld type;
- at 0.3—5% conversions, the simple Rice-Herzfeld type mechanism is complemented by addition reactions of H atoms with the product olefins;
- above 5% conversions, abstraction and addition reactions of methyl radicals with the product olefins and H-atom abstraction reactions have to be considered.

The aim of this work was to test our apparatus, to acquire information on propane decomposition, and to compare our results with literature data.

Experimental

Materials

Propane. The reactant was of puriss. b. grade, supplied by Fluka. Before use it was fractionated at liquid air temperature *in vacuo*, and was stored in a glass bulb fitted with a greaseless tap.

Nitrogen. White Spot cylinder nitrogen was carefully purified and deoxygenated before use, for the decomposition is very sensitive to oxygen contamination. For deoxygenation, Catalyst BTS (Fluka) was used in a glass tube at 80 °C. The pure, oxygen-free nitrogen was stored in a glass bulb fitted with a greaseless tap.

Methane, ethane, propylene, ethylene. These compounds, which were used without further purification for calibration purposes, were supplied by MÁFKI (Hungary).

Apparatus

The decomposition reactions were carried out in an all-glass system of circulation type. The apparatus and the experimental methods used were described in detail in a preceding paper [1].

Analysis

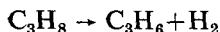
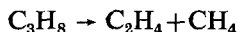
The gas-chromatographic analyses were conducted in two steps. Hydrogen was measured with a Fractovap Model C type ATC/f gas-chromatograph (Carlo Erba), equipped with a TC detector, at a column temperature of 50 °C; column: Molecular Sieve 13X, 60—80 mesh, column length 1.6 m., Ø 0.5 cm, carrier gas: nitrogen, flow

rate 60 cm³/min. The other products were analyzed with a Perkin-Elmer F11 apparatus; detector: FID, column: Al₂O₃+1% squalane, 60—80 mesh, column length: 4 m, Ø 0.5 cm, column temperature: 80 °C, carrier gas: nitrogen, flow rate: 36.5 cm³/min.

Experimental Results

The experiments were conducted at four different temperatures (495, 515, 535, 545 °C), at total pressure of 1 atmosphere, the partial pressure of propane in every case being 82 Torr, while the circulation rate was 12 dm³/hour. The conversion was varied in the range 0.5—18%.

During the decomposition only five products were detected: methane, ethane, ethylene, propylene and hydrogen. Except for ethane, these compounds are the main products of the decomposition of propane, and are formed in the following reactions:



It is interesting to note that NICLAUSE AND HIS COWORKERS [13] detected 13 different products in the temperature range 475—520 °C, at a propane initial pressure of 20—400 Torr, at low conversions (~1%). Besides of the four main products, *n*-butane, *iso*-butane, 2,3-dimethylbutane, 1-butane, *cis* and *trans* 2-butene, 1,5 hexadiene, 4-methyl-1-pentene were detected in small amounts.

In Fig. 1 a product distribution of a typical experiment is shown. In the early stages of the reaction (<10% conversions) the amounts of the respective pair of products (CH₄—C₂H₄, C₃H₆—H₂) are about the same. At higher conversions (>10%) this agreement does not hold. With the increase of the temperature, the rates of formation of all main products increase, as it can be seen from Figs. 2a, 2b, 2c.

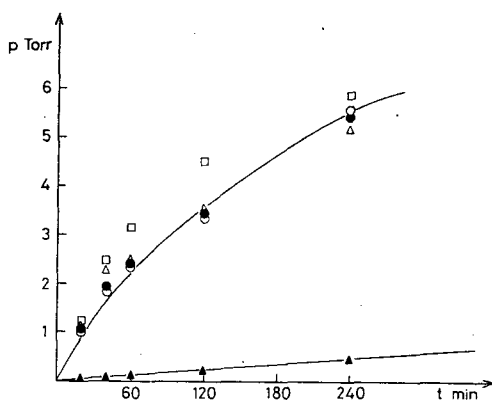


Fig. 1. Product vs time plots at 535 °C, for a propane pressure of 82 Torr. Symbols: ● C₂H₄, ○ CH₄, □ C₃H₆, △ H₂, ▲ C₂H₆. (The ethane values are multiplied by ten)

The ratio of the respective pair of products

Plots of the experimentally measured p_{C₂H₄} vs. p_{CH₄} and p_{C₃H₆} vs. p_{H₂} values under 10% conversion yielded straight lines (see Figs. 3 and 4). The slopes of these lines are as follows:

$$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4 = 1.026 \pm 0.022 \quad \text{and} \quad \text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2 = 1.055 \pm 0.042$$

These values are in agreement with those of LEATHARD and PURNELL [2]: CH₄/C₂H₄ = 1.017 and C₃H₆/H₂ = 1.028.

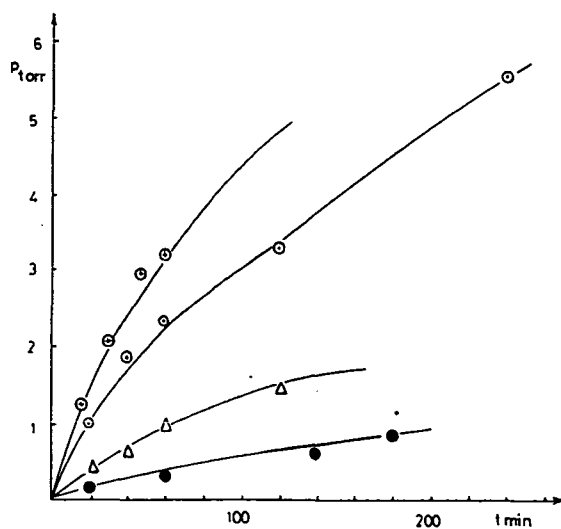


Fig. 2a. Effect of temperature on the rate of formation of methane. ● 495 °C, △ 515 °C, ○ 535 °C, ⊕ 545 °C

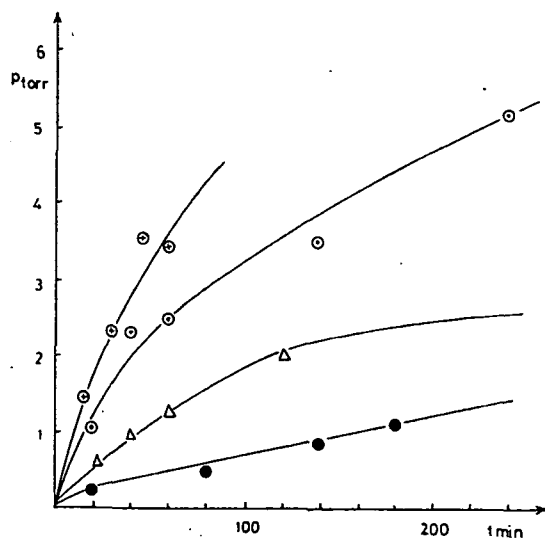


Fig. 2b. Effect of temperature on the rate of formation of hydrogen ● 495 °C, △ 515 °C, ○ 535 °C, ⊕ 545 °C

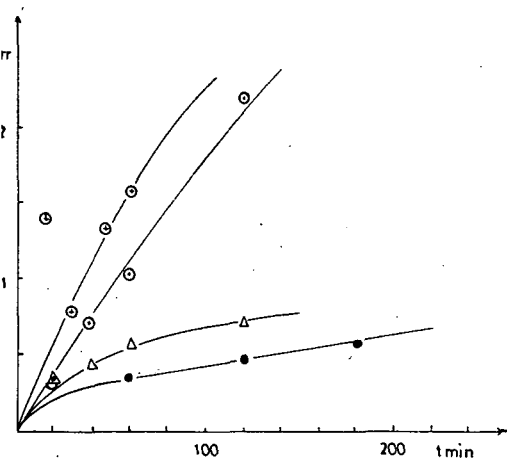


Fig. 2c. Effect of temperature on the rate of formation of ethane ● 495 °C, △ 515 °C, ○ 535 °C, ⊕ 545 °C

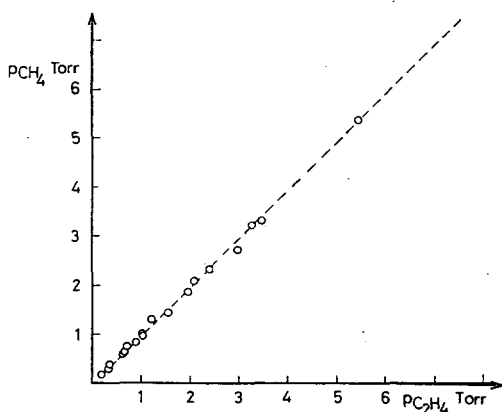


Fig. 3. Plot of methane yield against ethylene yield for 19 pyrolyses of propane, at an initial pressures of 82 Torr and temperatures in the range 495—535 °C

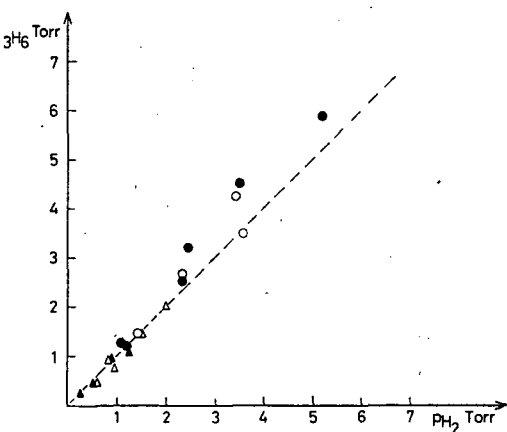


Fig. 4. Plot of propylene yield against hydrogen yield for 19 pyrolyses of propane, at initial pressures of 82 Torr and at different temperatures (▲ 495 °C, △ 515 °C, ● 535 °C, ○ 545 °C)

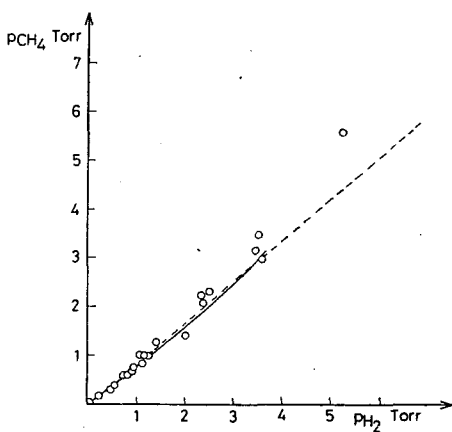


Fig. 5. Plot of methane yield against hydrogen yield for 21 pyrolyses of propane, at initial pressures of 82 Torr and temperatures in the range 495—545 °C. (The highest point was measured at 17% conversions)

The ratio of methane to hydrogen

One of the most important characteristics of propane decomposition, according to PURNELL [2], is the ratio of methane to hydrogen, which he denoted as α . In Fig. 5 the methane yield is plotted against hydrogen yield at different temperatures. It can be seen that at lower conversions (<10%) the experimental points are scattered around a straight line, but at higher conversions (>10%) the straight line inclines

towards the methane axis. The reason for this bending is that as a consequence of self-inhibition, part of the hydrogen is consumed as the decomposition proceeds. In the initial part of this curve (up to 10% conversion) it is easy to choose a linear section, the slope of which is equals 0.796 ± 0.03 . This value agrees well with that determined by LEATHARD and PURNELL [2] (0.734 ± 0.008) at 520 °C and 25–209 Torr.

The ratio $\text{CH}_4/\text{H}_2 = \alpha$ increases slightly with conversion, as can be seen from Fig. 6, where the results obtained in experiments at 535 °C are plotted as a function of conversion. Similar behaviour was found in the α values on the increase of temperature. Table I lists all of the CH_4/H_2 values measured at four different temperatures (for comparison, in the last row of Table I we give the data calculated from the temperature dependence of α according to LEATHARD and PURNELL [2]).

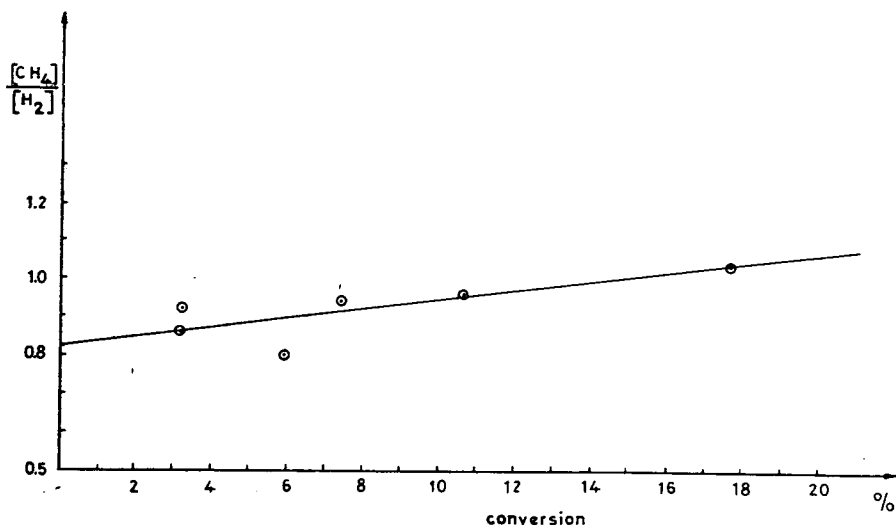


Fig. 6. Dependence of the methane-hydrogen ratio (α) on conversion, for an initial propane pressure of 82 Torr, at 535 °C. The experimental points were corrected by the least square method. The intercept of the graph is α_0

Table I
Temperature-dependence of α values, measured experimentally

t °C	495	515	535	545
$\bar{\alpha}$	0.7654	0.7968	0.8745	0.8688
α_0	0.6670	0.7304	0.8116	0.8932
α_1	(0.7039)	(0.7386)	(0.7731)	(0.7903)

$\bar{\alpha}$ denotes the mean value of α measured at these temperatures;

α_0 values were determined from the α vs. conversion plots (see Fig. 6);

α_1 values were calculated from the temperature-dependence expression for α given in [2].

Discussion

There is general agreement in the literature that the decomposition of propane is entirely free radical in nature. In the early stages of the reaction (up to 5% conversions) the decomposition can be described by the following simple mechanism:

The only important initiation reaction is



for in this temperature range other steps (such as $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H} + 1-\text{C}_3\text{H}_7$ or $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H} + 2-\text{C}_3\text{H}_7$) are negligible [2, 8].

This initiation reaction is followed by the following H atom transfer reactions:



During the decomposition of the *n* and *sec*-propyl radicals:



ethylene and propylene are formed. From the known rate coefficients it is easy to calculate that reaction (pH) is negligible compared to reaction (pMe) under our experimental conditions. (The ratio of rate constants $\text{pMe/pH} = 43.26$ at 495°C and 33.87 at 545°C . The two routes of *sec*-propyl decomposition, (sMe) and (sH), play equally important roles (the ratio of rate constants $\text{sH/sMe} = 5$ at 495°C).

The ethyl radicals formed during the decomposition of propane take part in H atom abstraction reactions



and form ethane. At the temperatures of our experiments, the decomposition of the ethyl radical



is also important.

During the early decomposition the self-inhibition plays a significant role, so the following addition reactions between H atoms and product olefins are very im-

portant:



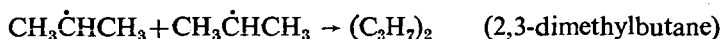
At very low conversions, the only chain termination step is the methyl radical recombination



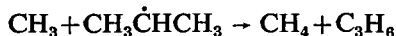
but at higher conversions the reactions



and



take part too. These latter products were detected by NICLAUSE AND COWORKERS [4]. Other possible termination steps are



From the mechanism described above, according to the deduction of ZALOTAI, BÉRCES and MÁRTA [6], the following expression can be given for the ratio CH_4/H_2 :

$$\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]} = \frac{k_2}{k_1} \frac{[\text{Me}]}{[\text{H}]}$$

where

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{2p} + k_{2s}}{k_{1p} + k_{1s}}$$

and

$$\frac{[\text{Me}]}{[\text{H}]} = \frac{2 \frac{k_1}{k_{-H}} [\text{C}_3\text{H}_8] + 2[\text{C}_3\text{H}_6] + (1 - \gamma)[\text{C}_2\text{H}_4]}{2 \frac{k_2}{k_{-H}} \beta [\text{C}_3\text{H}_8]}$$

while

$$\beta = \frac{k_{sH} + \alpha' k_{pH}}{k_{sMe} + \alpha' k_{pMe}} \quad \text{and} \quad \alpha' = \frac{k_{sH} + k_{sMe}}{k_{pH} + k_{pMe}}$$

$$\gamma = \frac{k_{eH}}{k_{eH} + 2k_3[\text{C}_3\text{H}_8]}$$

$$k_3 = \frac{k_{3p} + k_{3s}}{2}$$

$$k_{-H} = k_{p-H} \approx k_{s-H}$$

Using this expression, we calculated the values which are given in the fifth column of Table II. The Arrhenius parameters used in these calculations are shown in Table III. As our mechanism is valid only for 5% conversions, Table II includes only those experimental data which were within this conversion range.

As can be seen from Table II, the calculated data are different from the experimental data by a factor of two, but the tendency of α to change with conversion is

Table II
Measured and calculated α values at different temperatures

t °C	No.	Conversion %	α experimental	α calculated (ZBM)	α calculated (LP)
495	166	0.552	0.7100	1.4725	0.6644
	167	1.049	0.6960	1.4903	0.6728
	171	1.124	0.6554	1.4895	0.6738
	168	1.946	0.7193	1.5319	0.6803
	169	2.68	0.7473	1.5557	0.6852
515	198	1.262	0.7073	1.6608	0.6811
	181	2.107	0.7081	1.6830	0.6868
	219	2.371	0.7795	1.6496	0.6874
	182	3.096	0.7781	1.7470	0.6924
	183	4.5159	0.7105	1.8029	0.7061
535	194	3.202	0.9202	1.7606	0.7012
	225	3.218	0.8569	1.7718	0.7044
545	215	4.053	0.9025	1.7711	0.7015

(ZBM) α values calculated with the expression given by Zalotai, Bérces and Márta.

(LP) α values calculated with the expression given by Leathard and Purnell.

Table III
Propane decomposition rate parameters used in our calculations

Reaction	$\log A$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	E_a kcal/mole	References
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{H}_2 + \text{P}^{\cdot}$	11.1	9.7	[11]
$\quad = \text{H}_2 + \text{S}^{\cdot}$	10.8	7.7	[11]
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{P}^{\cdot}$	9	11.5	[12]
$\quad = \text{CH}_4 + \text{S}^{\cdot}$	8.8	10.5	[11]
$\text{P}^{\cdot} = \text{H}^{\cdot} + \text{C}_2\text{H}_6$	13.2	38.6	[11]
$\quad = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	13.1	32.5	[11]
$\text{S}^{\cdot} = \text{H}^{\cdot} + \text{C}_3\text{H}_8$	13.9	40.4	[11]
$\quad = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	14.6	44	[13]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{P}^{\cdot}$	8.5	12.3	[11]
$\quad = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{S}^{\cdot}$	7.7	10.4	[11]
$\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^{\cdot}$	13.6	40.5	[11]
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$	10.6	2.6	[11]
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{P}^{\cdot}$	9.9	2.9	[14]
$\quad = \text{S}^{\cdot}$	9.9	1.2	[14]

the same in each case. The cause of the difference between the two sorts of data may originate from the inaccuracy of the Arrhenius parameters used during the calculations, and/or the simple mechanism for the decomposition of propane needs some correction.

It can be seen from Table II that the tendency of α to change with conversion is better at higher than at lower temperatures, so the difference between the experimental and calculated α values decreases with the increase of temperature.

According to LEATHARD and PURNELL [2], at low conversions ($\sim 2\%$) the following simple expression can be given for the ratio of methane to hydrogen:

$$\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]} = \frac{1 + k_{2p}/k_{2s}}{1 + k_{1s}/k_{1p}} \left\{ \frac{1 + k_{p-H}[\text{H}_2]}{2k_{1s}[\text{C}_3\text{H}_8]} \right\}$$

Using this formula, we calculated the α values which are to be found in the sixth column of Table II. From these data it can be seen that at 495 and 515 °C, at low conversions ($< 2\%$), there is good agreement between the experimental and calculated values. With the increase of temperature and conversion a significant negative error appears. This fact shows that with increasing conversion, not only reaction steps (p-H) and (s-H), but also other inhibition steps play a dominant role.

The above data verify the fact that, under 5% conversions, this simple mechanism describes the decomposition of propane moderately well in our circulation system too. The results of our investigation permit the continuation of experiments on propane decomposition in this system using the olefin-absorber.

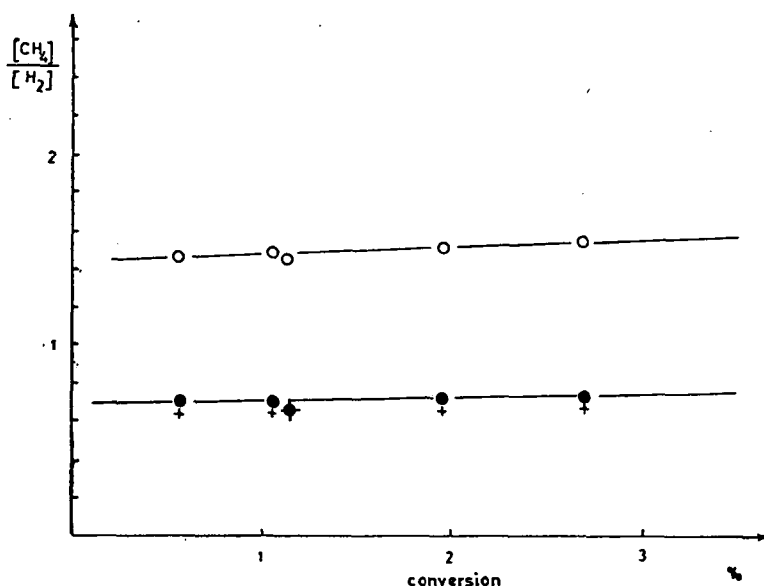


Fig. 7. Dependence of the methane-hydrogen ratio on conversion, for an initial propane pressure of 82 Torr: ● experimental points, ○ points calculated with the expression of Zalotai, Bérces, Márta; + points calculated with the expression of Leathard and Purnell. Temperature: 495 °C

Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. L. Szirovicza for valuable discussions and to Miss M. Tóth for technical assistance.

References

- [1] Bárdi, I., T. Bérces: *Acta Phys. Chem. Szeged* **28**, 153 (1982).
- [2] Leathard, D. A., J. H. Purnell: *Proc. Roy. Soc. A* **305**, 517 (1968).
- [3] Leathard, D. A., J. H. Purnell: *Proc. Roy. Soc. A* **305**, 553 (1968).
- [4] Jezequel, J.—Y., F. Baronnet, M. Niclaude: *J. Chim. Phys.* **75**, 773 (1978).
- [5] Allara, D. L., D. Edelson: *Int. J. Chem. Kinetics* **7**, 479 (1975).
- [6] Zalotai, L., T. Bérces, F. Márta: *Magyar Kém. Folyóirat* **78**, 335 (1972), *ibid* **78**, 341 (1972), *ibid* **78**, 549 (1972), *ibid* **78**, 556 (1972).
- [7] Zalotai, L., T. Bérces, F. Márta: *Kém. Közl.* **41**, 237 (1974).
- [8] Zalotai, L., T. Bérces, F. Márta, D. Halász: *Oxidation Comm.* **1**, 85 (1979).
- [9] Juste, C., G. Scacchi, M. Niclaude: *Int. J. Chem. Kinetics* **13**, 855 (1981).
- [10] Hautman, D. J., R. J. Santoro, F. L. Dryer, I. Glassman: *Int. J. Chem. Kinetics* **13**, 149 (1981).
- [11] Allara, D. L., R. Shaw: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9**, 523 (1980).
- [12] Jackson, W. M., J. M. McNesby, B. DeB. Darwent: *J. Chem. Phys.* **37**, 1610 (1962).
- [13] Szirovicza, L., I. Szilágyi: *Int. J. Chem. Kinetics* **12**, 113 (1980).
- [14] Kerr, J. A., M. J. Parsonage: *Evaluated Kinetics Data on the Gas Phase Addition Reactions*, Butterworth, 1972.

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПРОПАНА В РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЕ II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА В ОТСУТСТВИИ ОЛЕФИНАБСОРБЕРА

И. Барди, Т. Берцеш

Изучен термический распад пропана при температуре 495—545 °С при начальном давлении 82 тор в условиях умеренной конверсии. Соотношение метана к водороду (α) в небольшой степени зависит от конверсии и растёт с повышением температуры. На основании экспериментальных данных написан простой механизм превращения. Значения α , рассчитанные по механизму, близки к значениям экспериментов.



DEALUMINATION OF ZEOLITES BY VOLATILE REAGENTS STRUCTURAL AND OTHER CONSEQUENCES

By

P. FEJES, I. KIRICSI, I. HANNUS

Department of Applied Chemistry, József Attila University, Szeged, Hungary

(Received May 4, 1982)

On interacting with zeolites, volatile non-metal (and even metalloid and metal) halides exhibit excellent dealumination abilities at elevated temperatures. The dealuminated samples were investigated by ir, proton nmr, X-ray spectroscopy and in the cracking reaction of propane. A new ir absorption band was observed at 930 cm^{-1} in good correlation with degree of dealumination.

It is a well-established fact that the thermal and hydrothermal stabilities of zeolites and their catalytic activities in carboniogenic reactions depend to a large extent on the structural silicon to aluminium ratio. There are several reasons, both theoretical and practical, explaining why, since the pioneering work on ultrastabilization, an increasing number of publications deal with dealumination procedures and their various consequences. Until recently the investigations were restricted almost exclusively to two types: zeolite Y and mordenite.

Characterization of the dealuminated zeolitic specimens extends to structural questions and to the catalytic activity exhibited in selected test reactions [1–14]. A great deal of subtle structural information is nowadays becoming available from ^{29}Si and ^{27}Al n.m.r. investigations aimed at the precise determination of the coordination of framework Si and Al ions [15–19].

From among the different reagents leading to dealumination, acid halides (and in a broader sense metal and metalloid halides) deserve special attention, for framework Al usually reacts under the given conditions to form volatile AlCl_3 , which can easily be removed from the structure [20].

This paper deals with the dealumination of zeolites using volatile halides as reagents, and with the characterization of the zeolitic specimens thus obtained.

Experimental

The zeolites used in the experiments were Na-mordenite (Norton Co.) and NaY (Union Carbide Co., Linde Div.) as supplied, and samples in which the Na^+ ions had been partially exchanged for NH_4^+ ions.

Most often the mordenite samples were dealuminated with phosgene.

A heated quartz tube-reactor was used to carry out the dealumination. The operations involved the following steps: the reactor was charged with a 2 g sample of

the zeolite (particle size 0.4–0.8 mm), which was ignited at 873 K during purging with a slow stream ($3.33 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) of dried N_2 ; after pretreatment for 3 hr the temperature was adjusted to the set value, and a stream of phosgene was admixed to the N_2 in order to yield a gas mixture containing 20 vol % phosgene; after completion of the reaction, the (partially dealuminated) sample was heated for a further 1 hr in N_2 at 873 K to eliminate the adsorbed phosgene and AlCl_3 .

The fall-out (consisting mainly of AlCl_3 and FeCl_3) was collected and analyzed.

The zeolite sample was washed free of Cl^- ions and dried at 353 K. Its aluminium content was determined by means of the classical coagulation technique. For purposes of analytical comparison a few samples were dealuminated by extraction with cc. HCl . The dealumination procedure described by BEYER [21], making use of SiCl_4 and leading to the exchange of *framework* Al^{3+} ions for Si^{4+} ions, was also applied.

The ir spectra were determined with a Specord IR—75 spectrometer using the pressed KBr pellet technique (the pellets contained 11 wt % zeolite).

Crystallinity was checked with a Dron-3 X-ray diffractometer, taking the reflections, at $3^\circ < 2\theta < 34^\circ$.

The catalytic activities of the dealuminated mordenite samples were studied in the cracking reaction of propane, using a recirculatory flow reactor with gc analysis.

Results and discussion

It is a common experience that, irrespective of the specific reactant applied, the degree of dealumination depends sensitively on the reaction temperature (see Fig. 1). At higher temperatures the greater mobility causes an increasing number of framework oxygen ions to interact with the dealuminating reactant (see e.g. GEUSSE [22]). The highest degree of dealumination attained in the case of mordenite was 96% with a crystallinity retention of 81% (as estimated on the basis of the nine most intense X-ray reflections).

Although the picture is far from being definitive, the great number of different reactants applied warrant some generalization. For dealumination to occur it seems a necessary condition that the reactant be able to interact first with the zeolitic

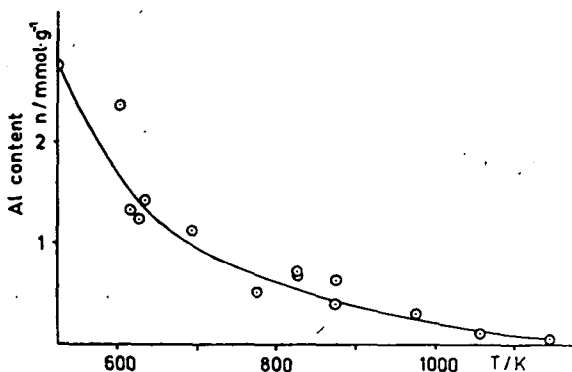
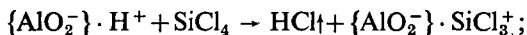


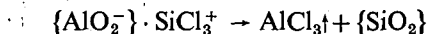
Fig. 1. Decrease of the aluminium content of the dealuminated samples as a function of reaction temperature

exchange ion; subsequently, the rest of the molecule eliminates a framework O^{2-} ion and at the same time shares the negatively charged constituents of the molecule with the Al^{3+} ion.

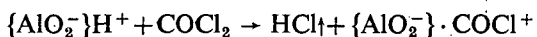
$SiCl_4$ can be regarded as an ideal reactant [loc. cit.] because the molecule is best suited to get chemisorbed on H-form zeolites at elevated temperatures (sieving effect may occur in the case of very narrow pores) under formation of HCl:



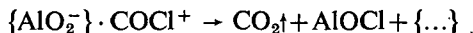
at still higher temperatures *exchange of framework cations* takes place and $AlCl_3$ will be set free:



Phosgene reacts similarly showing all the mechanistic details mentioned above: *chemisorption* under release of HCl:



elimination of framework O^{2-} ion:



(where the symbol $\{...\}$ designates a so called empty nest). $AlOCl$ reacts with another phosgene molecule fast forming $AlCl_3$ and CO_2 .

If the reactant undergoes thermal dissociation at the temperature used for dealumination, the dissociation products are also able to effect a similar reaction [20]. (Nevertheless, it is not yet clear whether the success is due to a small amount of reformed reactant.)

As far as the dealuminated zeolite itself is concerned, the following information has become available.

When the Al content of a Na-mordenite sample was reduced from the original 2.8 to 1.5 mmol Al^{3+} by dealumination, the sample hydrated and later evacuated at 673 K contained 1.92 protons/nest, as established, by proton n.m.r. investigations. This is merely half of the value to be expected on the basis of the mechanism put forward by BARRER for the extraction of Al^{3+} ions from mordenite with cc. HCl [25]. The dehydroxylation of the hydrated nests probably begins at or below 673 K and the low value found might be caused by this effect.

The crystallinity of (partially) dealuminated zeolite samples (determined as indicated earlier) was at least 90%. Only in a very few cases could crystallographic degradation be observed to reduce the crystallinity below 90%. In Fig. 2 the X-ray diffraction patterns of a few dealuminated samples are shown in the form of simplified line drawings. It is readily observed that dealumination brings about an unambiguous change in the diffraction patterns of the [200] and [202] faces: the intensity decreases in the former and increases in the latter case. Al^{3+} ions in the 1 and 2 positions in the mordenite framework are removed easily [1, 23], and therefore it may be conjectured that the changes in the X-ray patterns are caused primarily by removal of Al^{3+} ions from the 2 positions (appr. 25% of the total), followed by dissolution from the 1 positions. (This assumption must be proved by investigating the occupancy factor of the lattice).

Table I contains useful information on the framework vibrations of dealuminated zeolites. Dealumination with either phosgene or HCl brings about a shift to higher

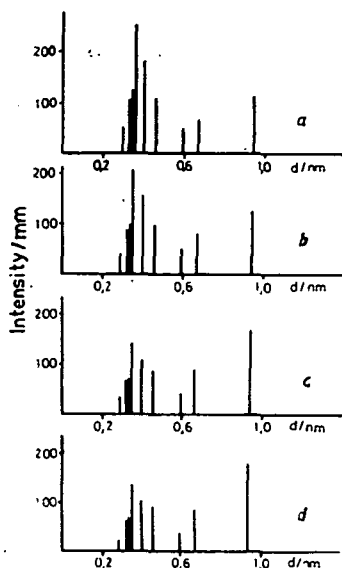


Fig. 2. Simplified X-ray patterns of the dealuminated samples (Aluminium contents of the samples in mmol g^{-1} : a) 2.78; b) 2.37; c) 1.42; d) 0.5.

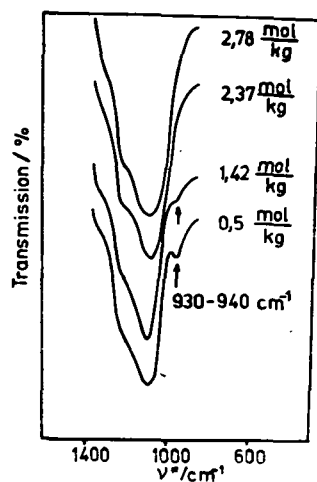


Fig. 3. I. r. spectra of the dealuminated mordenite samples (in the framework vibration region) exhibiting absorption at $930\text{--}940\text{ cm}^{-1}$.

Table I
Structural frequencies of the samples

Untreated mordenite Al content 2.8 mmol g^{-1}	Dealuminated with HCl Al content 1.3 mmol g^{-1}	Dealuminated with HCl Al content 1.0 mmol g^{-1}	Dealuminated with COCl_2 Al cont. 1.42 mmol g^{-1}	Dealuminated with COCl_2 Al cont. 0.5 mmol g^{-1}
452	450	450	450	450
555	566	566	565	566
571	581	586	581	586
623	641	645	650	656
714			720	
760	750	760	756	760
783	783	783	782	780
794	808	812	813	800
	920	930	950	960
1020	1045	1050	1080	1080

frequencies of those ir bands regarded by FLANIGEN as "structure-sensitive" [24]. The observed shifts (in cm^{-1}), $555 \rightarrow 566$, $623 \rightarrow 656$, $790 \rightarrow 810$, and $1020 \rightarrow 1080$, are in excellent agreement with the values published by BARTHOMEUF et al. [1]. Nevertheless, at higher degrees of dealumination a new absorption band could be observed at about 930 cm^{-1} , which showed a good correlation with the degree of dealumination (see Fig. 3). Its assignment is not at all simple. We attempted, unsuccessfully, to produce the absorption at 930 cm^{-1} :

- By admixing amorphous Al_2O_3 and SiO_2 to the original sample [new absorption observed at 900 and 788 cm^{-1} , respectively].
- By digesting H-mordenite in an ethereal solution of AlCl_3 or SiCl_4 , followed by evacuation, hydrolysis and heat treatment [we observed the band at 710 cm^{-1} caused by "isolated TO_4 tetrahedra" [24]; its intensity was found to be proportional to the content of structural aluminium, explaining its complete absence from the ir spectra of dealuminated samples (see e.g. Fig. 4)].

On this basis it is felt that the absorption at 930 cm^{-1} is produced by new Si—O bonds formed following removal of the relevant AlO_2 units.

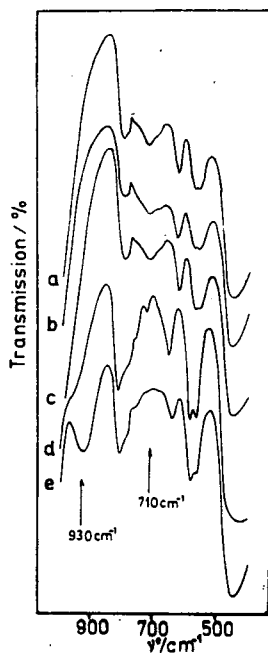


Fig. 4. I. r. spectra of the modified mordenite samples: a) untreated H-mordenite; b) AlCl_3 treated H-mordenite; c) SiCl_4 treated H-mordenite; d) H-mordenite dealuminated with COCl_2 ; e) H-mordenite dealuminated with cc. HCl

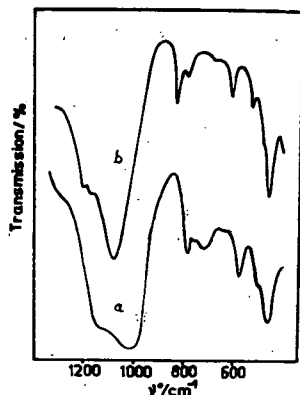


Fig. 5. I. r. spectra of HNaY (a) and HY dealuminated with SiCl_4 (b)

There is another very revealing experimental result which sheds light on the mechanism of dealumination and the stabilization process thereafter. If dealumination is carried out with Beyer's procedure, no new ir bands appear (see Fig. 5): the *exchange* of Al^{3+} for Si^{4+} ions is thermodynamically favoured and, as observed by KLINOWSKY [16], spontaneously results in a uniform structure of very high crystallinity. Of course, this is not true for reactants which dealuminate by *removal* (and not by *exchange*) of a structural element. Here, restoration of lattice order takes place with participation of building elements already present, which of necessity leads to some distortion of bond lengths and angles. (It is conceivable that AlCl_3 , BCl_3 , PCl_5 or some other compounds of Al, B and P which are not excluded from the zeolite interior by sieving effects, could also dealuminate by exchange.)

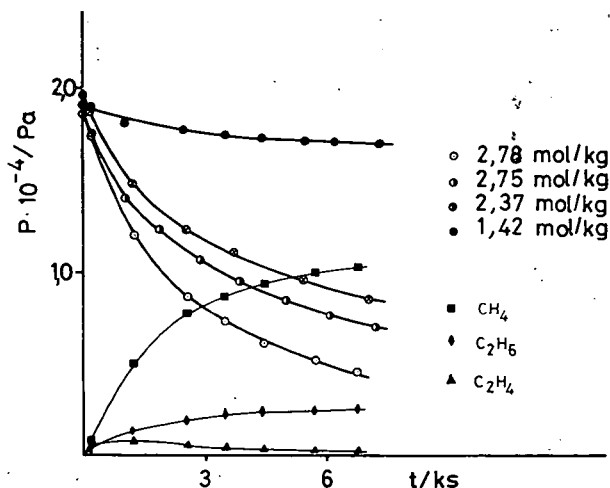


Fig. 6. Kinetic curves (pressure vs. time) in the propane cracking over partially dealuminated mordenite samples

Contrary to expectations (see e.g. BREMER ET AL. [7]), dealumination leads to a definite decrease in catalytic activity as can be inferred unambiguously from Fig. 6 on the example of propane cracking. Although no final explanation is yet available, it can be reasoned that the temperature of pretreatment (773 K) might be too high, causing dehydroxylation, or simply the differences in the cracking mechanisms of short and long chain hydrocarbons altered the general picture. It should not be forgotten that dealumination is surely *not a random process*, and catalysis may therefore turn out to be topologically sensitive over the dealuminated samples; in other words, shape selectivity on the catalyst side may accompany catalysis for these samples.

Summary

On interacting with zeolites, volatile non-metal (and even metalloid and metal) halides exhibit excellent dealumination abilities at elevated temperatures. In spite of the very peculiar behaviours observed in connection with different reactants, there

are a few phenomena which appear to be common and characteristic of these reactions.

For the dealumination to take place, it is a necessary condition that the reactant be able first to interact with the exchange ion (chemisorption); the rest of the molecule should be capable of extracting a framework O^{2-} ion (thermal and electrostatic interaction) and of neutralizing the positive charge by sharing some negatively charged species with the Al^{3+} ion.

The vacancies left behind after dealumination are able to undergo hydration in water, though dehydroxylation of the nests occurs at relatively low temperatures around 673 K.

As revealed by ir spectroscopy, the nests undergo some sort of rearrangement and stabilization, accompanied by the appearance of a new ir absorption band at 930 cm^{-1} . The intensity of this band and the degree of dealumination exhibit good correlation.

X-ray spectroscopy shows dealumination to be a selective process: in the case of mordenite, the Al^{3+} ions in positions 1 and 2 are preferentially removed.

The catalytic activity in the cracking of propane decreases monotonously with increasing dealumination, a fact deserving further attention.

*

The authors are indebted to thank to Dr. D. Freude (Karl-Marx University, Leipzig) for the proton n.m.r. data.

References

- [8] Ha, B. H., J. Guidot, D. Barthomeuf: J. C. S. Faraday I. **75**, 1245 (1979).
- [2] Ha, B. H., D. Barthomeuf: J. C. S. Faraday I. **75**, 2366 (1979).
- [3] Mishin, I. V., G. A. Pilojan, A. L. Klacskogurvics, A. M. Rubinstein: Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. **1**, 343 (1973), 455 (1973).
- [4] Eberly, P. E., C. N. Kimberlin: Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev. **9**, 335 (1970).
- [5] Weeks, T. J., H. F. Hillery, A. Bolton: J. C. S. Faraday I., **71**, 2051 (1975).
- [6] Chen, N. Y.: J. Phys. Chem. **80**, 60 (1976).
- [7] Wendlandt, K-P., W. Weigel, F. Hofmann, H. Bremer: Z. Anorg. Allg. Chem. **445**, 51 (1978). Z. Anorg. Allg. Chem. **445**, 59 (1978).
- [8] Mishin, I. V., A. M. Rubinstein, K-P. Wendlandt: Z. Anorg. Allg. Chem. **467**, 17 (1980).
- [9] Wendlandt, K-P., H. Bremer, K. Becker, H. Steinberg: Proc. Symp. Zeol. Szeged, 1978. p. 335.
- [10] Koradia, P. B., J. B. Kivovsky, M. Y. Asim: J. Catal. **66**, 290 (1980).
- [11] Kranich, W. L., Y. H. Ma, L. B. Sand, A. H. Weiss, I. Zwiebel: Adv. Chem. Ser. **101**, 502 (1970).
- [12] Bosacek, V., V. Patzelova, Z. Tvaruzkova, D. Freude, U. Lohse, W. Schirmer, H. Stach, H. Thamm: J. Catal. **66**, 435 (1980).
- [13] Kerr, G. T.: J. Phys. Chem. **71**, 4155 (1967). J. Phys. Chem. **72**, 2594 (1968). J. Phys. Chem. **73**, 2780 (1969).
- [14] Vichterlova, B., J. Novakova, L. Kubelkova, P. Jiru: Proc. Int. 5th Congr. Zeol. Naples, Italy, p. 373 (1980).
- [15] Jone, K. G., V. G. Sterpanov, V. Mastikhin, E. H. Paukshtis: Proc. Int. 5th Congr. Zeol. Naples, Italy, p. 223 (1980).
- [16] Klinowski, J., J. M. Thomas, M. Audier, S. Vasudevan, C. A. Fyfe, J. S. Hartman: J. C. S. Chem. Comm. 570 (1981).
- [17] Freude, D., H-J. Behrens: Cryst. Research and Technology **16**, 3 (1981).
- [18] Engelhardt, G., U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, M. Mägi: Z. anorg. allg. Chem. **482**, 49 (1981).
- [19] Freude, D., H. Pfeifer, W. Ploss, B. Staudte: J. Mol. Catal. **12**, 1 (1981).

- [20] *Fejes, P., I. Kiricsi, I. Hannus, Á. Kiss, Gy. Schöbel*: React. Kinet. Catal. Lett. **14**, 481 (1980).
- [21] *Beyer, H. K., I. Belenkaja*: Proc. of Symp. „Catalysis by Zeolites“ Lyon-Ecully, 1980.
- [22] *Gensse, C., T. F. Anderson, J. J. Fripiat*: J. Phys. Chem. **84**, 3562 (1980).
- [23] *Olsson, R. W., L. P. Rollmann*: Inorg. Chem. **16**, 651 (1977).
- [24] *Flanigen, E. M.*: A. C. S. Monograph **171**, 80 (1976).
- [25] *Barrer, R. M., J. Klinowski*: J. C. S. Faraday I. **71**, 690 (1975).

**ДЕАЛЮМИНАЦИЯ ЗЕОЛИТОВ ЛЕТУЧИМИ РЕАГЕНТАМИ.
СТРУКТУРНЫЕ И ДРУГИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ**

П. Фейеш, И. Киричи, И. Ханнус

Изучены структурные изменения в морденитах после деалюминации фосгеном. В ИК-спектрах деалюминированных образцов обнаружена неописанная еще в литературе новая полоса поглощения в области 930 см^{-1} . Появление новой полосы нами отнесена к Si—O колебаниям, возникающим в дефектных местах после удаления алюминия. Структурные свойства деалюминированных мордениитов изучены методами рентгеновской дифракции и ЯМР спектроскопии, каталитическая активность — влиянием на скорость крекинга пропана.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-АЛКОКСИ-1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, О. Б. ЧАЛОВА, Т. К. КИЛАДЗЕ,

Е. А. КАНТОР и Р. А. КАРАХАНОВ

Уфимский нефтяной институт, Уфа

М. БАРТОК и А. МОЛНАР

Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 12. мая 1982 г.)

Приводятся сведения о методах синтеза 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов и их аналогов из ациклических ортоэфиров, формамида, ацетонитрила, α -окисей, 1,3-диоксациклоалканиевых солей и других. Обсуждены направления фрагментации в масс-спектрах и пространственное строение 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов. Химические свойства представлены реакциями с водой, спиртами, кислотами, ангидридами кислот, галоидирующими агентами, реактивами Гриньяра, гидридами металлов, реакциями термического разложения, полимеризации и гомолятическими превращениями.

Введение

Значение эфиров ортокарбоновых кислот для синтетической органической химии весьма велико. Ациклические ортоэфиры широко применяются в качестве катализаторов процессов полимеризации и промежуточных продуктов в получении сенсibilизаторов, душистых веществ, цианиновых красителей [1, 2]. Вовросший в последние годы интерес к химии циклических ортоэфиров определяется возможностью разнообразного применения их в практической деятельности. 2-Алкокси-1,3-диоксацикланы могут быть использованы в производстве полиуретановых материалов с улучшенными качествами [3, 4], в синтезе биологически активных соединений [5], в качестве термостабилизирующих добавок к поливинилхлоридным смолам [6]. Высокая склонность циклических ортоэфиров к гидролизу позволяет использовать их в качестве компонентов гидравлических жидкостей [7], а полимерные материалы, включающие ортоэфирную функцию, могут применяться в фармацевтической промышленности как инертные носители биологически активного препарата [8, 9]. Известны ортоэфиры стероидов, обладающие биологической активностью [10].

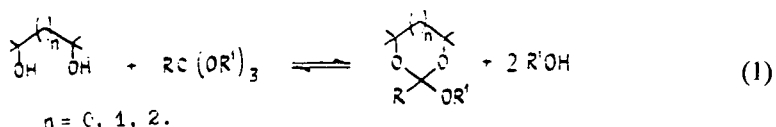
Опубликованные обзорные работы [2, 11] и монографии [1, 12, 13] посвящены преимущественно химии ациклических ортоэфиров. Методы синтеза и свойства циклических ортоэфиров описаны недостаточно, в то же время они имеют свои характерные особенности, обусловленные наличием гетероциклического фрагмента.

В настоящей работе систематизирован и обобщен опубликованный до 1981 г материал, посвященный методам синтеза и свойствам 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов и их N- и S- гетероаналогов.

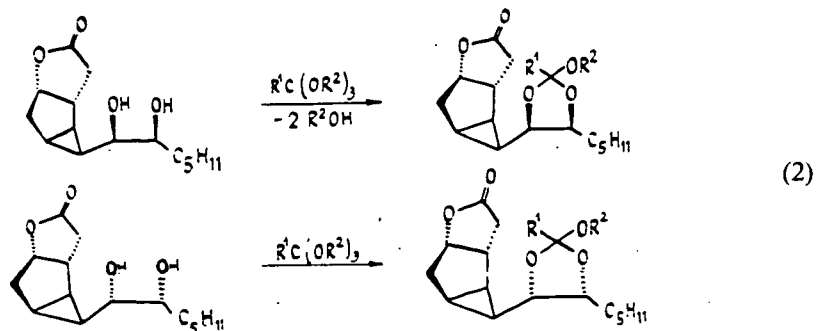
Получение 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов и их аналогов

Синтез 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов и их гетероаналогов из ациклических ортоэфиров

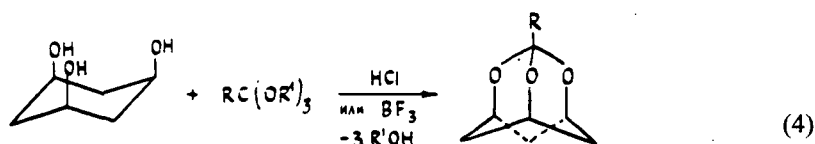
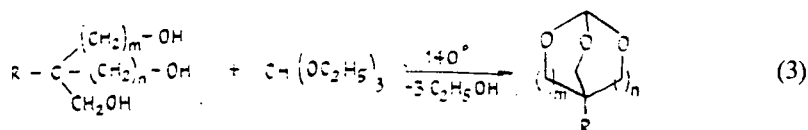
Наиболее широко применяемым методом синтеза 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов является переэтерификация ациклических ортоэфиров соответствующими диолами (1), обычно проводимая в присутствии каталитических количеств серной [14—16], бензойной [17—19], монохлоруксусной [20, 21], уксусной [22] кислот, хлористого водорода в метаноле [23], *n*-толуолсульфокислоты [17, 24—30], катионита Дауэкс 50W—X4 [31].



В некоторых случаях в качестве растворителя использован бензол. Однако, наилучшие результаты получены при проведении реакции без растворителя и катализатора [17, 32, 33]. Значительной реакционной способностью обладают метиловый и этиловый эфиры ортокарбоновых кислот. Введение в реакцию ортоэфиров высших спиртов приводит к резкому снижению выхода целевых продуктов. Трифенилортоформиат с диолами не конденсируется [17]. Реакция диолов с ортоэфирами универсальна и позволяет получать 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканы с разнообразными заместителями в кольце [15, 17, 19, 26, 34]. Этот метод может быть успешно использован для получения ортоэфиров сахаров [30, 35], стероидов [36] или полупродуктов в стереонаправленном синтезе простагландинов (2) [37].

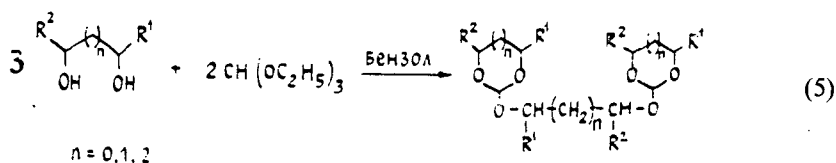


Триолы с триалкилортоэфирами реагируют с образованием бициклических ортоэфиров (3) [38—39], или 2, 4, 10-триоксаадамантанов (4) с выходом 70—98% [23, 40].

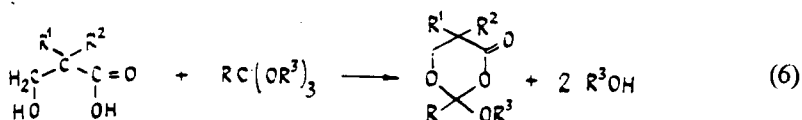


$R = H, CH_3, CH_2Cl, CH_2Br, C_2H_5, C_6H_5, -CH_2CH_2COOC_2H_5$; $R' = CH_3, C_2H_5$

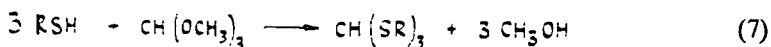
В качестве побочных продуктов в реакции триалкилортоэфиров с диолами образуются бициклические бисортоэфиры [32]. При использовании избытка диола по отношению к триалкилортоэфиру образование бициклического бис-ортоэфира становится преобладающим (5) [41].



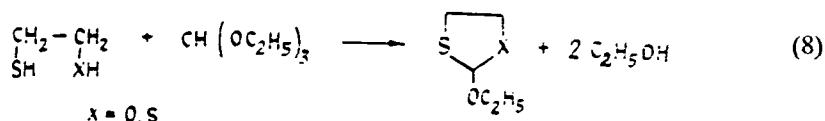
В реакцию переэтерификации с ациклическими ортоэфирами вступают не только гликоли, но и β -оксикарбоновые кислоты (6) [42, 43], где $R^1, R^2 = H, CH_3, C_2H_5$; $R = H, CH_3, C_2H_5O$; $R^3 = CH_3, C_2H_5$.



В результате реакции образуются 2-алкокси-4-оксо-1,3-диоксаны, применяемые в качестве гигроскопических веществ [42, 43]. Алкоксильные группы ациклического ортоэфира легко замещаются не только на новые алкоксильные группы [1], но и на алкил (арил) тиогруппы (7), [44, 45], где $R = \text{алкил, аллил, арил}$.

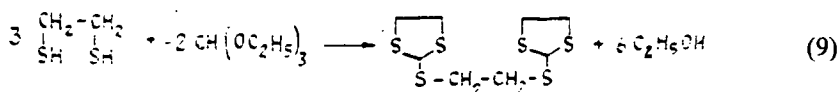


Взаимодействие триэтилортоформата с меркаптоэтанолом и этандиитолом приводит к образованию смешанных циклических тииортоформатов (8) [46].

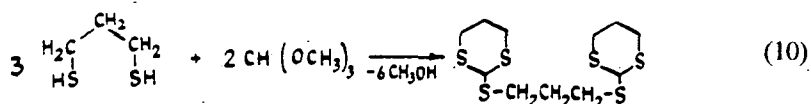


Выход последних ниже, чем их кислородсодержащих гетероаналогов. Апробация различных катализаторов показала, что наилучшие выходы 2-этокси-1,3-оксатиолана (68—63%) и 2-этокси-1,3-дитиолана (30—19%) достигаются при использовании уксусной или бензойной кислот. *n*-Толуолсульфокислота, серная кислота, эфират трехфтористого бора, широко используемые в синтезе кислородсодержащих гетероаналогов, реакцию триэтилортоформата с меркаптоэтанолом и этандиитолом не катализируют и соответствующие смешанные циклические тииортоформаты не образуются [46].

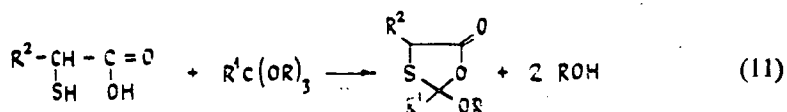
Проведение реакции триэтилортоформата с полуторократным избытком этандиитола в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит к образованию бициклического бис-ттиортоэфира (9) — 1,2-ди-(1,3-дитиоланил-2-тио)-этана — с выходом 74% [47].



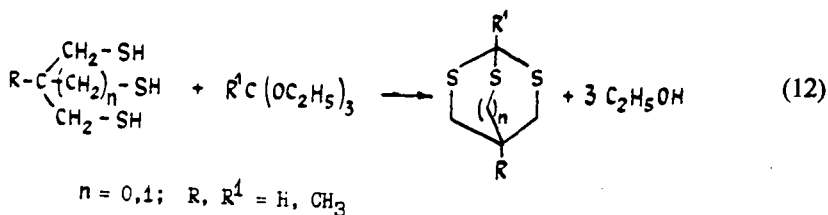
Аналогично, из 1,3-пропандиитола и триметилортоформата получен 1,3-ди-(1,3-дитиан-2-ил-тио)-пропан (10) [45].



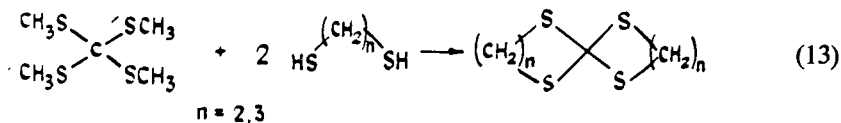
Взаимодействием α -меркаптокарбоновых кислот с ортоэфирами (этилортоформатом, метилортоацетатом) в среде инертного растворителя удалось получить 2-алкокси-1,3-оксатиолан-5-оны (11), представляющие интерес, как промежуточные вещества в синтезе биологически активных амидов α -меркаптокарбоновых кислот [48].



Реакцией 1, 1, 1-три(меркаптометил)этана и 1, 2, 3-тримеркаптопропана с ациклическими ортоэфирами получены соответственно 2, 6, 7-тритиабицикло [2, 2, 2]октаны и 2, 6, 7-тритиабицикло[2, 2, 1]гептан (12) [38, 45].

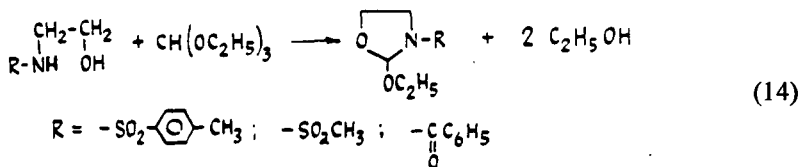


Ациклические тиортоэфиры взаимодействуют с дитиолами, образуя циклические продукты (13) [49].

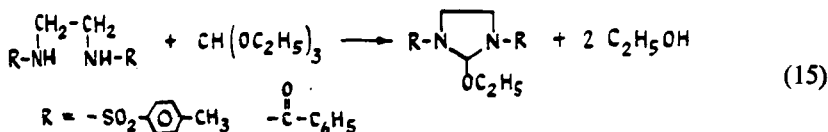


Реакцию проводят в растворе бензола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Выход удовлетворителен при получении пяти-(80%) и шести-(94%) членных циклов и в 2—3 раза ниже (31%) для 1,3-дитиопанов.

Алкоксигруппы триалкилортоэфиров не замещаются на аминогруппу. Поэтому циклические азотсодержащие гетероаналоги 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов не могут быть получены непосредственно реакцией обмена триалкилортоэфиров с аминами, аминспиртами или диаминами [44]. С N-монозамещенными амидами триалкилортоэфиры взаимодействуют. Так, нагревание при 110—130 °С эквимольных количеств триэтилортоформиата с этаноламидами в течение 1 часа приводит к образованию 2-этокси-1,3-оксазолидинов с выходом 74—76% (14) [50, 51].

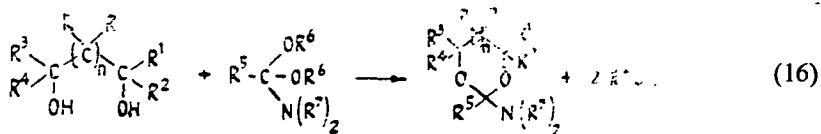


Аналогично из диамида и триэтилортоформиата (15) образуется 2-этокси-1,3-диазолидин [50].



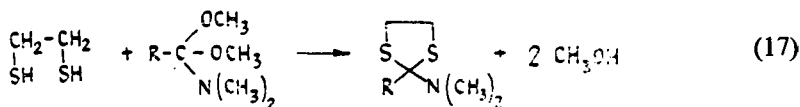
2-Диалкиламино-1,3-диоксациклоалканы легко образуются реакцией обмена диалкилацеталей амидов с диолами (16) [44, 52—57], ($n=0,1$; $\text{R}=\text{H}$,

CH_3 ; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^5 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}^6 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}^7 = \text{CH}_3$.

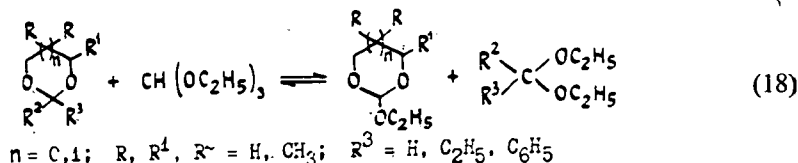


Высокая реакционная способность диалкилацеталей амидов позволяет проводить реакцию без катализатора. Перегонкой эквимольной смеси безводного гликоля и диалкилацетала амида получен 2-N, N-диметиламино-1,3-диоксациклоалкан с выходом 70—80% [44, 52—57].

Перезэтерификация диметилацеталей амидов этандитиолом приводит с выходом 34—66% к 2-(N, N-диметиламино)-1,3-дителиоанам (17) [44], где $\text{R} = \text{H}$, алкил ($\text{C}_1 - \text{C}_4$).



Недавно установлено, что 1,3-диоксацикланы вступают в кислотно-катализируемое обменное взаимодействие с триэтилортоформиатом (18), приводящее к новой паре ортоформиат-ацеталь [58].

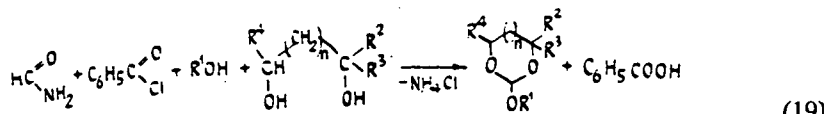


Формали с триэтилортоформиатом в выбранных условиях (кипение в присутствии 1% *n*-толуолсульфокислоты в течение 5 суток) не реагируют. Селективность образования 2-этокси-1,3-диоксациклов во всех случаях составляет не менее 95%.

Синтез 2-алкокси-1,3-диоксациклов и их гетероаналогов из формамида

Описанные выше методы получения 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов включают два этапа: синтез ациклического ортоэфира и его перезэтерификацию соответствующим диолом.

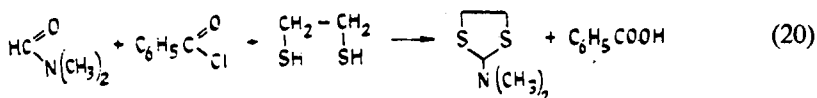
Недавно [59, 60] осуществлен одностадийный синтез 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов из формамида, хлористого бензоила, диола и спирта (19).



$n = 0, 1; \text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{H}-\text{C}_3\text{H}_7, \text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7, \text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}; \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3$

Выход циклического ортоэфира зависит от строения диола и спирта и составляет 20—40%. Метод особенно удобен для получения 1,3-диоксациклоалканов со вторичной алкоксильной группой при C(2) атоме цикла и непригоден для синтеза 2-*трет*-бутоксид-1,3-диоксациклоалканов.

Диметилформамид в аналогичных условиях взаимодействует с хлористым бензоилом и 1,2-этандитиолом, образуя с выходом 76,5% 2-(N, N-диметиламино)-1,3-дителиан (20) [61].

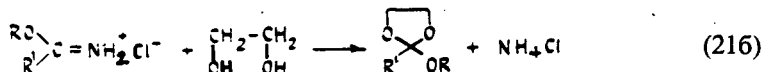
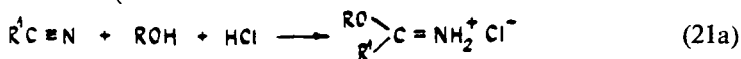


Синтез циклических ортоэфиров из нитрилов

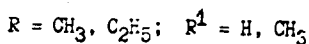
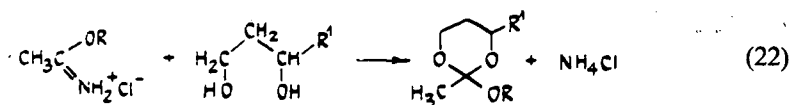
Одним из наиболее общих методов синтеза ациклических ортоэфиров является получение их из нитрилов [1, 62]. Этот способ включает две стадии:

- а) взаимодействие нитрила со спиртом и хлористым водородом (21а),
- б) алкоголиз полученного гидрохлорида имидэфира (21б).

На второй стадии может быть использован 1,2-гликоль, что приводит к образованию 2-алкокси-1,3-диоксолана с выходом 55—60% [63, 64] ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}^1 = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$, цикло- C_5H_9 , цикло- C_6H_{11}).



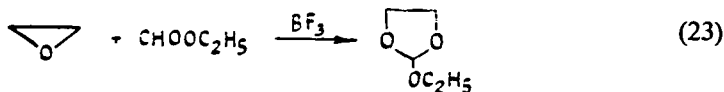
Аналогично из 1,3-пропандиолов и алкилацетимидатгидрохлоридов получены 2-алкокси-2-метил-1,3-диоксоланы (22) [65].



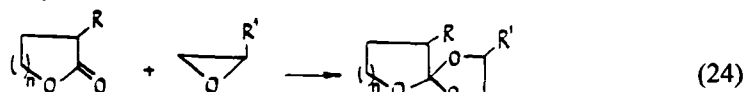
Синтез циклических ортоэфиров из оксиранов

Преимуществом синтеза циклических ортоэфиров из оксиранов является возможность использования в синтезе широко доступных сложных эфиров. Так, например, 2-этоксид-1,3-диоксолан может быть получен из окиси этилена

и этилформиата (23) в присутствии каталитических количеств эфира трехфтористого бора [66].

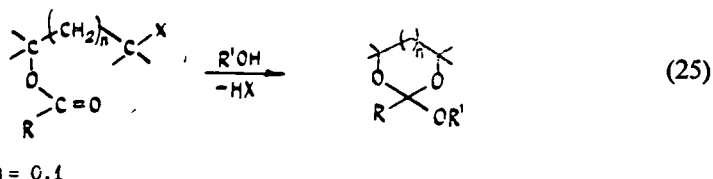


Спироциклические ортоэфиры образуются из оксиранов и циклических эфиров — γ - и δ -лактонов (24) [67], где $n=0,1$, $R=\text{H}, \text{Cl}$; $R^1=\text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$. В качестве катализаторов реакции рекомендованы кислоты Льюиса — $\text{BF}_3, \text{SnCl}_4$ [53, 66, 67].

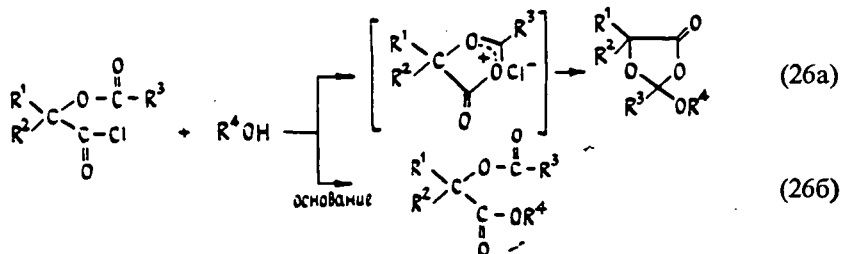


Синтез циклических ортоэфиров из β - и γ -ацилосигалоидальканов или β - и γ -ацилоситозилалканов

Сольволиз β - и δ -ацилосигалоидальканов или β - и γ -ацилоситозилалканов в среде абсолютного спирта протекает с образованием соответствующего 2-алкокси-1,3-диоксациклоалкана (25) [68, 69].

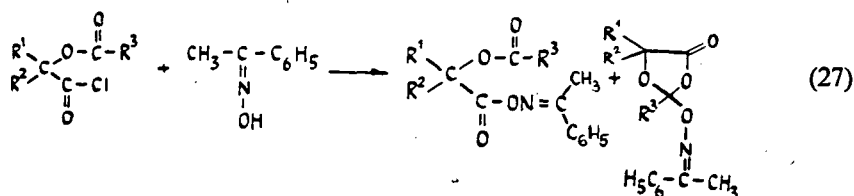


Реакцией хлорангидридов α -ацилосикарбоновых кислот со спиртами получены соответствующие 2-алкокси-4-оксо-1,3-диоксоланы (26a) [70]. ($R^1=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $R^2=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $R^1+R^2=-(\text{CH}_2)_5-$; $R^3=\text{CH}_3$; $R^4=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет.-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \beta\text{-нафтил}, o\text{-толил}, 2,6\text{-диметилфенил}, n\text{-хлорфенил}, n\text{-нитрофенил}$).



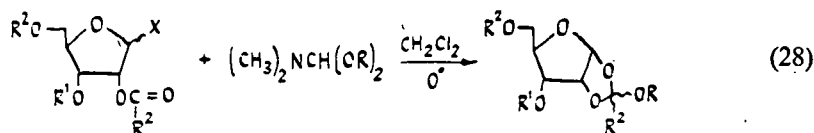
Выход 2-алкокси-4-оксо-1,3-диоксоланов определяется условиями проведения реакции и строением исходных реагентов. Введение в реакционную

среду основания (пиридин, триэтиламин, алкоголят Na) приводит к образованию термодинамически более выгодных ациклических продуктов (266). Взаимодействием хлорангидридов α -ацилоксикарбоновых кислот с ацетофеноксимом при 0°C в присутствии триэтиламина наряду с ациклическим продуктом получены 5-R¹-5-R²-4-оксо-2-R³-2-(1-фенилэтилиденаминоокси)-1,3-диоксоланы (27) [70].



Сольволиз β - и γ -ацилоксигалоидпроизводных и β - и γ -ацилокситозилпроизводных широко применяется для синтеза ортоэфиров сахаров [71—76]. Реакция протекает по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения с образованием промежуточного 1,3-диоксациклоалканиевого катиона и идет только в случае транс-ориентации функциональных групп относительно друг друга [73]. Добавление в реакционную среду этилацетата [73] или галоид-анионов в виде тетраалкиламмоний галоидов [71] позволяет использовать в качестве исходных *цис*- β - и γ -ацилоксигалоидпроизводные. В качестве растворителей применяют нитрометан, этилацетат [73], бензол [74], пиридин, 2, 4, 6-триметилпиридин [71]. Для связывания выделяющейся кислоты НХ вводят органические основания: пиридин, 2,6-диметилпиридин, 2, 4, 6-триметилпиридин, хинолин [71—74] или смесь солей ($\text{PbCO}_3 + \text{CaSO}_4$) [73]. Реакция универсальна и позволяет получать с хорошими выходами эфиры различных ортокарбоновых кислот (ортоуксусной, ортобензойной, ортопivalоновой, ортоугольной) и различных спиртов, включая труднодоступные другими методами эфиры третбутилового спирта, фенолов [71].

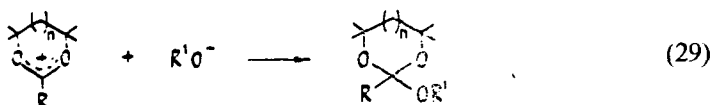
Авторами работы [77] предложены в качестве источников алкоксигрупп N, N-диалкилацетаты амидов (28), ($\text{R} = \text{CH}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{изо-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{нео-C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, C_6H_5 ; $\text{R}^1 = -\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br).



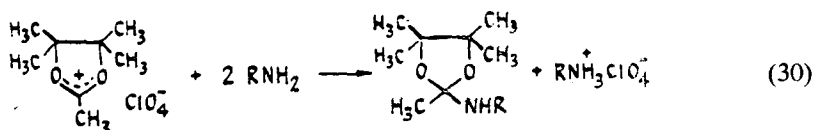
В случае *цис*-ориентации ацилокси- и галоид-групп в исходном соединении для эпимеризации последнего в *транс*-изомер применяя трифторметансульфонат серебра. Реакция отличается чрезвычайно мягкими условиями проведения ($-5-0^\circ\text{C}$, CH_2Cl_2 , 15 мин—2 часа) и хорошими выходами ортоэфиров (74—96%).

Синтез циклических ортоэфиров из 1,3-диоксациклатиновых солей

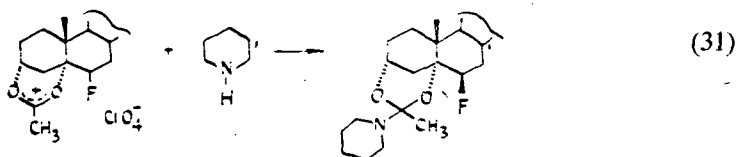
Соли 1,3-диоксания и 1,3-диоксолания являются относительно устойчивыми соединениями и могут быть получены с высокими выходами [78—80]. Это позволяет рассматривать их как исходные в синтезе 2-алкокси-1,3-диоксацикланов. Взаимодействие 1,3-диоксациклатиновых солей с алкоголями щелочных металлов в среде абсолютного спирта приводит к 2-алкокси-1,3-диоксацикланам (29) [30, 80—82].



Взаимодействием перхлората 2, 4, 4, 5, 5-пентаметил-1,3-диоксолания с амином или амином получены соответствующие 2-амино-2, 4, 4, 5, 5-пентаметил-1,3-диоксоланы с выходом 62—94% (30) [83], (R = H, CH₃).

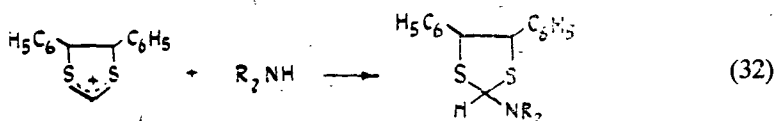


Авторами работы [84] сообщается о реакции перхлората 1,3-диоксания с пиперидином (31). На основании ИК-спектра и результатов гидролиза продукту приписана циклическая структура.

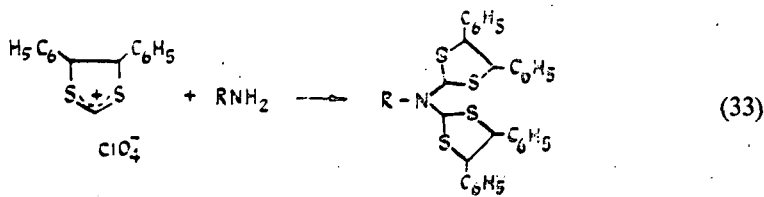


В работе [85] изучено взаимодействие перхлората 4,5-дифенил-1,3-дитиолан-2-илия с первичными, вторичными и третичными аминами. Показано, что со вторичными аминами перхлорат 4,5-дифенил-1,3-дитиолан-2-илия образует с выходом 76—95% 2-амино-4,5-дифенил-1,3-дитиолан (32) [85],

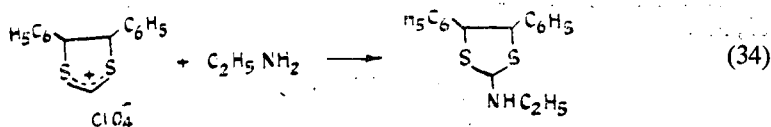
(R = CH₂C₆H₅; R + R = —(CH₂)₅—).



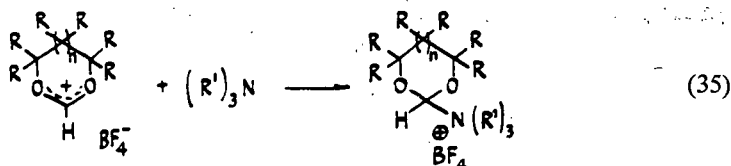
С первичными аминами и аммиаком (25%-ный водный NH_4OH) реакция протекает с образованием N-R-N, N-ди(4,6-дифенил-1,3-дитиолан-ил-2)-аминов (33) [85], ($\text{R}=\text{H}$, C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).



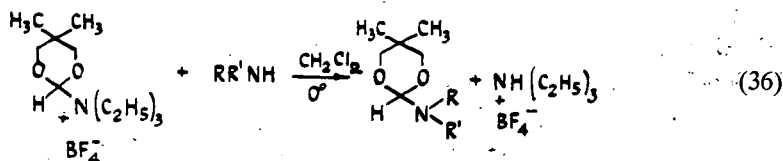
Использование избытка первичного амина позволяет с выходом 39% выделить N-R-4,5-дифенил-1,3-дитиолан (34) [85].



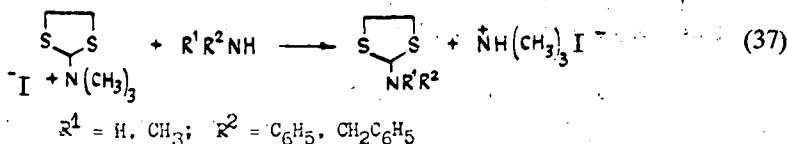
Описан двухстадийный синтез 2-амино-1,3-диоксациклоалканов из 1,3-диоксациклоалканиевых солей, которые на первой стадии обрабатываются третичным амином в растворе хлористого метилена при -70°C (35) [86], ($n=0,1$; $\text{R}=\text{H}$, CH_3 ; $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, пиридил-1, N-метил морфолинил-1, N-метил-пиперидил).



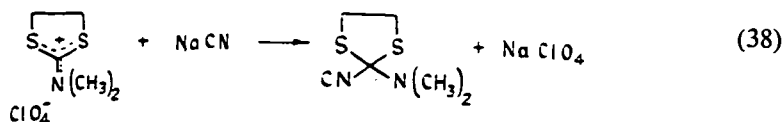
Выход (1,3-диоксациклоалкан-2-ил)-триалкиламмониевых солей составляет 59—99%. Вторая стадия заключается в обработке солей вторичным амином (36) и получением 2-N, N-диалкиламино-1,3-диоксациклоалканов с выходом 55—97% [87].



Аналогично, из (1,3-дитиолан-2-ил)-триметиламмоний иодида и аминов получены с выходом 51—72% соответствующие 2-амино-1,3-дитиоланы (37) [61].

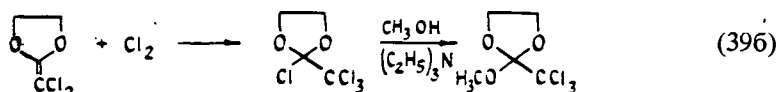
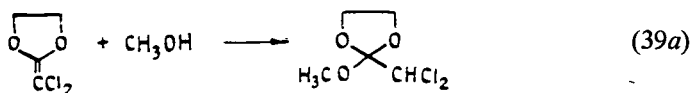


Сообщается о получении с выходом 64% 2-диалкиламино-2-циано-1,3-дителиана из перхлората 2-диалкиламино-1,3-дителиан-2-илия и цианида натрия (38) [88].

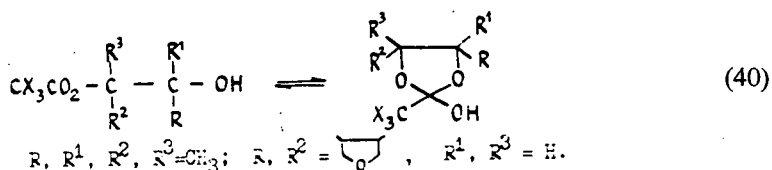


Синтез эфиров ортогалогидуксусных кислот

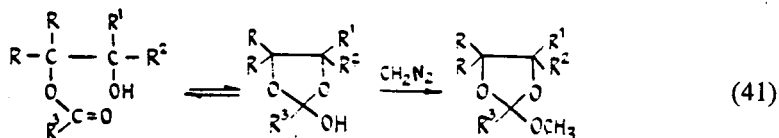
2-Алкокси-1,3-диоксоланы с электронакцепторными заместителями при C(2) получены из кетенэтиленацеталей присоединением спирта (39а) [89], или хлора с последующим замещением атома хлора на алкокси-группу (39б) [89, 90].



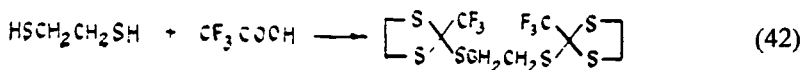
С помощью ПМР-спектроскопии установлено, что моно-(тригалоидацетаты) гликолей существуют в виде смеси таутомеров (40) [91, 92].



Равновесие смещается в сторону циклической структуры в полярных растворителях (1,4-диоксан, ацетонитрил) или в присутствии основания (1,4-диазабицикло[2, 2, 2]октана). Циклический таутомер из монотригалоидацетатов изобутиленгликоля и этиленгликоля в ПМР-спектре не зафиксирован. Однако, обработка продуктов реакции диазометаном приводит к 2-алкокси-1,3-диоксоланам (41) [91, 93—95], ($\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}^3 = \text{CHCl}_2, \text{CCl}_3, \text{CF}_3$).

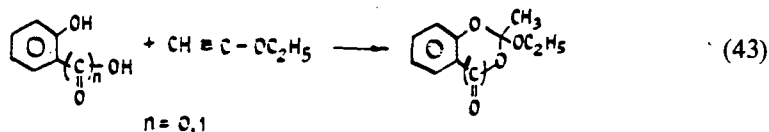


Кипячением избытка трифторуксусной кислоты с этандитиолом в течение 16 часов получен с выходом 89% бициклической бис-тиоортоэфир (42) [96].

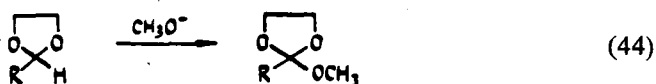


Другие способы получения циклических ортоэфиров и их гетероаналогов

Пирокатехин и салициловая кислота в присутствии $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ присоединяются по тройной связи этоксиацетилена (43). Выход образующихся 2-этокси-1,3-бензодиоксолов составляет соответственно 93 и 33% [97].



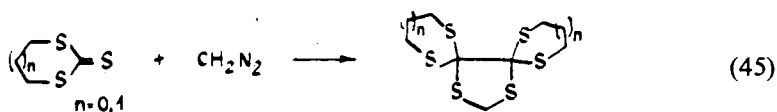
Ряд 2-метокси-2-алкил-1,3-диоксоланов получен с выходом 7—72% методом электрохимического метоксирования 2-алкил-1,3-диоксоланов (44) [98].



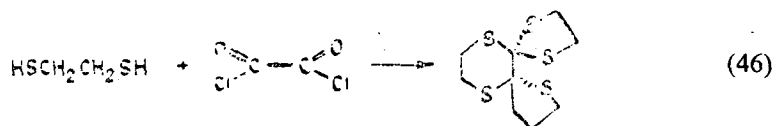
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_3\text{-CH=CH-}, \text{CH}_2\text{=CH-}$

Выход ортоэфира уменьшается по мере увеличения пространственных затруднений при ацетальном атоме исходного 1,3-диоксолана и с введением винильных заместителей при C(2).

Трициклические спиритиоортооксалаты получены с выходом 40—44% реакцией тиокарбонатов с диазометаном (45) [47].



Кипячением дихлорангидрида шавелевой кислоты с 1,2-этандитиолом в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получен 1, 4, 7, 10, 11, 14-гексатиадиспиро[4, 0, 4, 4]тетрадекан (46) [47].



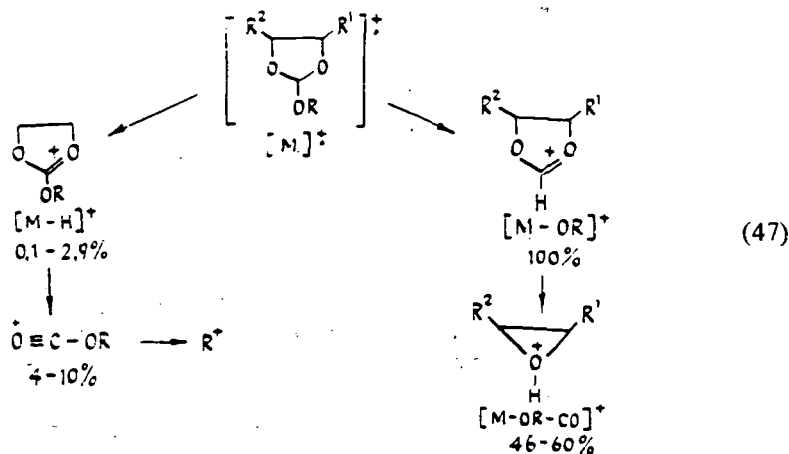
*Спектральные характеристики и пространственное строение
2-алкокси-1,3-диоксациклов и их гетероаналогов*

Масс-спектры 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов

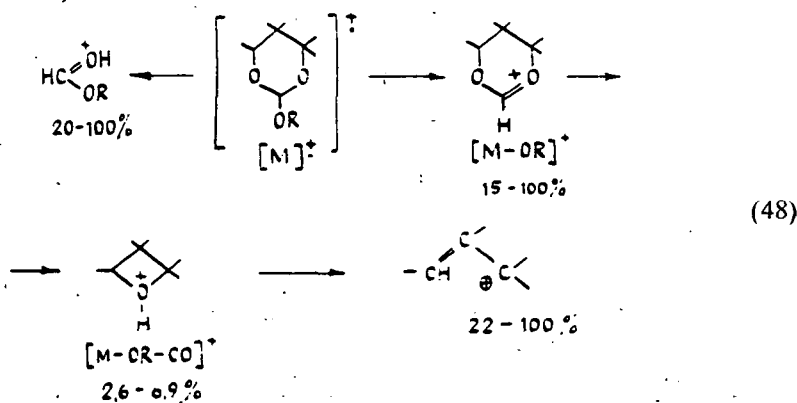
Фрагментация молекулярных ионов 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов под действием электронного удара определяется локализацией положительного заряда атомами кислорода [99, 100].

Распад 2-алкокси-1,3-диоксанов и 2-алкокси-1,3-диоксоланов протекает по аналогичным схемам. Однако, вероятность преимущественного осуществ-

вления тех или иных процессов в случае 2-алкокси-1,3-диоксанов существенно зависит от природы, положения и количества заместителей в кольце. Для 2-алкокси-1,3-диоксоланов наиболее вероятным процессом является образование иона $[M-OR]^+$, относительная интенсивность которого составляет 100% (17,1—45,5% от полного ионного тока) (47).

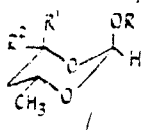


Тогда как в масс-спектрах 2-алкокси-1,3-диоксанов относительная интенсивность соответствующего иона $[M-OR]^+$ равна 100% лишь в случае незамещенных в 4, 5, 6-положениях 2-алкокси-1,3-диоксанов и составляет 6,5—6,9% от полного ионного тока. Для 2-алкокси-1,3-диоксанов более вероятны по сравнению с 2-алкокси-1,3-диоксоланами процессы образования, олефиновых осколков и оксониевых ионов (48).

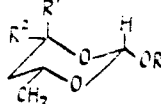


Пространственное строение 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов

2-Алкокси-1,3-диоксациклоалканы являются удобными объектами для решения некоторых вопросов конформационного анализа. Преимущественной конформацией 2-метокси-1,3-диоксанов, в том числе и 4-, 4,6- и 4,4,6-алкилзамещенных, предполагается конформация кресла [25, 101, 102]. *Цис-транс*-изомерия, по мнению авторов, определяется различным положением алкоксильной группы при С(2), алкильный заместитель расположен экваториально в обоих изомерах. Этот вывод сделан на основании величин химсдвигов протонов при С(2) и С(4). Конформационная энергия метокси-группы в 2-метокси-1,3-диоксанах составляет 0,36—0,62 ккал/моль [102].

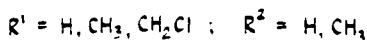
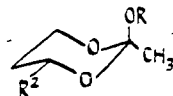
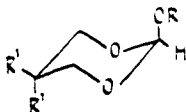


транс-изомер



цис-изомер

В более поздних исследованиях [65, 103, 104], в результате анализа характера мультиплетного разщепления и величины химических сдвигов резонансных линий протонов в спектрах ЯМР ^1H сделан вывод о том, что преимущественная конформация различных 2-алкокси-1,3-диоксанов определяется положением заместителей в кольце. 2-Алкокси-1,3-диоксаны, незамещенные в 4, 6-положениях цикла, и 2-алкокси-2-метил-1,3-диоксаны существуют в виде индивидуальных изомеров в преимущественной конформации кресла с аксиальным расположением алкоксильного заместителя при С(2) [65, 103].



Вследствие этого, в отличие от алкилпроизводных 1,3-диоксана, происходит обращение констант экранирования H_a и H_e в 4- и 6-положениях цикла: аксиальные протоны при С(4) и С(6) резонируют в более слабом поле (δ 3,65—3,95 м.д.), чем экваториальные (δ 3,16—3,57 м.д.).

Особенности ПМР-спектра свидетельствуют о значительном отличии преимущественной конформации 2-этокси-4,4-диметил-1,3-диоксана от конформации кресла. Увеличение вицинальных КССВ ($J_{\text{6e5e}} = J_{\text{6a5e}} = 4,6$ Гц) и наблюдаемый в спектре порядок дезэкранирования протонов ($\sigma_{\text{6e}} < \sigma_{\text{6a}} \ll \sigma_{\text{5a}} < \sigma_{\text{5e}}$) характерен для 1,4-твист-конформации, в которой 1,3-*син*-диаксиальные взаимодействия сведены к минимуму (таблица) [104].

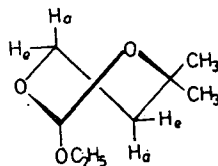


Таблица 1.

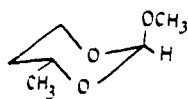
Химические сдвиги (м.д.) и КССВ* (Гц) протонов в 1,3-диоксанах с преимущественными конформациями «кресло» и «1,4-твист»

Соединение	Раст- вори- тель	КССВ (Гц)				δ (м. д.) протонов цикла								δ (м. д.) заместителей				Лите- ратура
		6e-5e	6e-5a	6a-5e	6a-5a	2H	4H _o	4H ₂	5H _o	5H _a	6H _o	6H _a	2CH ₃	2OR	4R _o	4R _a		
	C ₆ H ₆	1,5	5,6	2,5	11,5												105	
	CCl ₄	1,6	5,2	3,0	12,4		3,44	3,94	1,23	1,92	3,44	3,94	1,25	3,15			104	
	CCl ₄	1,8	5,2	3,2	11,2	5,12		4,11	1,33	1,68	3,53	4,01		1,16 3,43	1,06		104	
	CCl ₄	3,1	5,2	3,1	11,7												106	
	CCl ₄	2,2	5,0	3,8	11,4	4,98	3,69		1,25	1,48	3,93	3,62		1,08 3,58		1,16	104	
	CCl ₄	4,6	5,6	4,6	7,2	5,25			1,49	1,64	4,05	3,70		1,07 3,55	1,14	1,20	104	

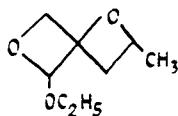
* Константы спин—спинового взаимодействия.

Для 2-алкокси-4-метил-1,3-диоксанов характерна *цис-транс*-изомерия. Преобладающий *транс*-изомер существует в преимущественной конформации кресла с аксиальным расположением алкоксильного заместителя при C(2) и экваториальным при C(4) [25, 101, 102, 104].

На основании увеличения вицинальных КССВ, порядка дезэкранирования протонов ($\sigma_{\text{вс}} < \sigma_{\text{вс}} \ll \sigma_{\text{вс}} < \sigma_{\text{вс}}$) при C(5) и C(6) и химсдвига сигнала $\text{CH}_3\text{—C}(4)$ авторы [104] предполагают, что в *цис*-изомере 2-алкокси-4-метил-1,3-диоксана реализуется 1,4-твист-конформация.

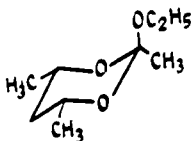


транс-изомер

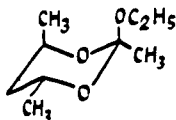


цис-изомер

Взаимодействием *мезо*-2,4-пентадиола с триэтилортоацетатом получен *цис*-изомер 2-этокси-2, 4, 6-триметил-1,3-диоксана, существующий в преимущественной конформации кресла с аксиальной ориентацией алкоксильного и экваториальным расположением метильных заместителей [20].



цис-изомер



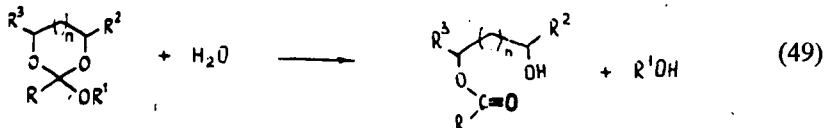
транс-изомер

Аналогично, из (\pm)-2,4-пентандиола и триэтилортоацетата выделен *транс*-изомер 2-этокси-2, 4, 6-триметил-1,3-диоксана, которому приписана преимущественная конформация кресла с аксиальным расположением алкоксильной и C(4)— CH_3 -групп. Авторы не отрицают возможность осуществления в этом случае конформации «скошенной лодки». Однако, для окончательного выбора между креслом и гибкой формой «скошенной лодки» необходимо осуществление подробного анализа констант спин-спинового взаимодействия [20].

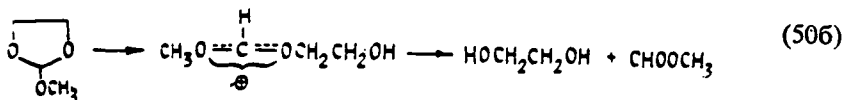
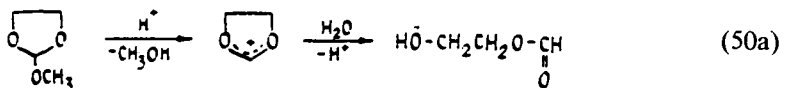
Реакции 2-алкокси-1,3-диоксациклов

Гидролиз

В результате гидролиза 2-алкокси-1,3-диоксациклов образуются сложные эфиры гликолей (49) [20, 107, 108], ($n=0,1$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1=\text{алкил}$; $\text{R}^2, \text{R}^3=\text{алкил, арил}$).

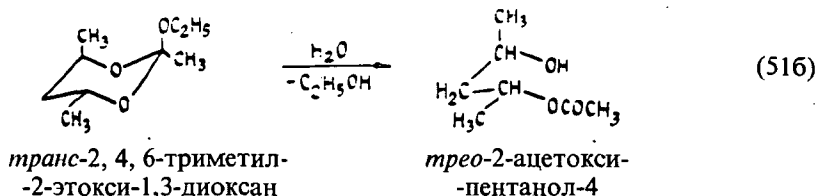
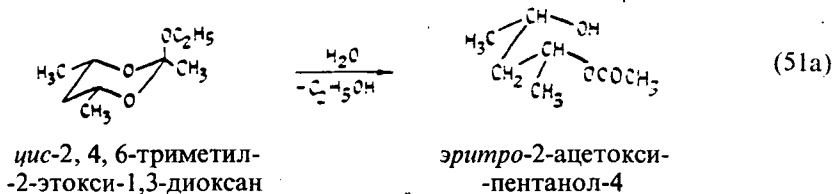


В продуктах гидролиза 2-метокси-1,3-диоксолана с помощью ЯМР-спектроскопии зафиксированы метанол, 2-оксиэтилформиат этиленгликоль и метилформиат [108]. Авторы считают, что 2-оксиэтилформиат образуется в результате отщепления метоксигруппы и последующего гидролиза образующегося 1,3-диоксоланиевого катиона (50a), а этиленгликоль и метилформиат — расщепления циклической С—О-связи (50б).

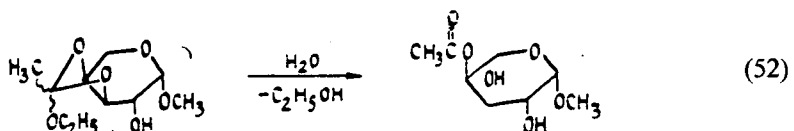


Направление (50a) является доминирующим, поскольку соотношение моноформиат этиленгликоля: этиленгликоль = 20:1.

В работе [20] изучена стереохимия гидролиза циклических ортоацетатов. Из *цис*- и *транс*-2,4,6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с выходом более 90% получены моноацетаты мезо и (\pm)-2,4-пентандиола, соответственно. Сохранение конформации диольной части можно считать свидетельством в пользу расщепления молекулы гетероцикла при C(2)-атоме углерода, (51a), (51б).

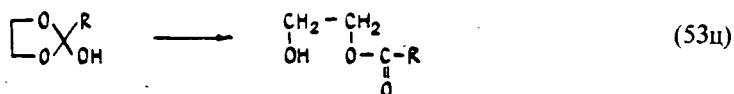
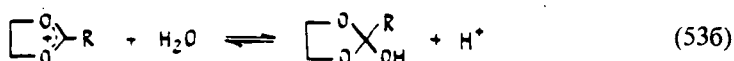
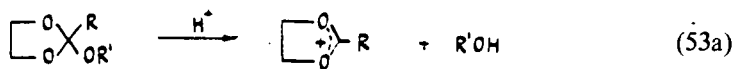


Бициклический ортоэфир гидролизуеться с преимущественным образованием продукта с *цис*-расположением окси- и сложноэфирной групп (52) [30].



Выяснению механизма гидролиза ациклических ортоэфиров посвящено большое число работ, обобщенных в обзоре [109]. Общепринятым считается, что гидролиз ортоэфиров происходит в три стадии:

- а) образование диалкоксикарбениевого иона,
 б) гидратация этого иона в гидроксиортоэфир,
 в) распад последнего до конечных продуктов — спирта и эфиров карбоновых кислот. В ряде работ [27, 81, 108, 110—113] показано, что механизм гидролиза циклических ортоэфиров описывается аналогичной схемой, (53a)—(53б).



Образование промежуточного 1,3-диоксолиевого катиона в ходе гидролиза 2-алкокси-1,3-диоксоланов доказано на примере 2-арил- и 2-циклопропил-производных обнаружением поглощения в УФ-спектре, характеристичного для соответствующих катионов [108, 11, 13], а также образованием эфиров N-гидроксипензамидатов при проведении гидролиза в присутствии гидроксиламина [114]. Промежуточное образование оксиортоэфира косвенно подтверждается двумя фактами: во-первых, характер исчезновения 2-арил-1,3-диоксолиевых катионов, образующихся в ходе гидролиза 2-арил-2-алкокси-1,3-диоксоланов в сильноокислых средах, предполагает быстрое установление равновесия между катионом и оксиортоэфиром и медленный распад последнего [110, 111].

Во-вторых, при изучении гидролиза кетенацеталей: 2-метил-1,3-диоксолана и 2-метил-4, 4, 5, 5-тетраметил-1,3-диоксолана в D_2O с помощью ЯМР ^{13}C зафиксированы 2-дейтерокси-2- CH_2D -1,3-диоксоланы, стабильные при -30°C в течение нескольких часов [116]. Известно, что гидролиз кетенацеталей протекает по схеме, родственной гидролизу ортоэфиров, и в качестве продукта гидролиза как 2-метил-1,3-диоксолана, так и 2-алкокси-2-метил-1,3-диоксолана выделен 2-оксипропанол.

Лимитирующая стадия гидролиза 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов определяется строением исходного ортоэфира и условиями проведения гидролиза [100, 111, 113, 115].

При гидролизе алифатических ортоэфиров-2-метокси-1,3-диоксоланов и 2-метил-2-метокси-1,3-диоксоланов-первая стадия трехстадийного механизма лимитирует реакцию как при высоких, так и при низких pH [27, 110, 111].

Ароматические и циклопропилзамещенные при C(2) циклические ортоэфиры претерпевают изменение лимитирующей стадии гидролиза с изменением pH-среды [110, 111, 113]. В нейтральных и слабощелочных растворах ($\text{pH} = 4,5-7,5$) скорость гидролиза ортобензоатов и эфиров ортоциклопропан-карбоновой кислоты определяется стадией а, (53a), и зависит от природы алкокси-группы. В кислых растворах ($[\text{HCl}] = 0,005-0,05$ моль) константа скорости реакции не зависит от природы алкоксильного заместителя и для каждой серии, например, 2-арил-2-алкокси-1,3-диоксоланов имеет свое специфическое

значение. Т.е., если в слабокислых растворах определяющей скоростью стадий является образование диалкоксикарбониевого иона, то при высокой кислотности лимитирующей становится дальнейшая реакция интермедиата — стадия α ; (53б).

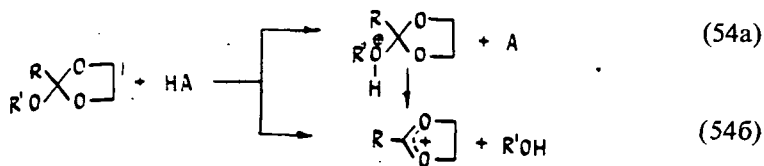
Гидролиз алифатического ортоэфира лимитируется присоединением воды к промежуточному карбоксониевому иону, если исходный ортоэфир имеет жесткую каркасную структуру 2, 4, 10-триоксаадамантиана. Причем, ортоацетаты в этом случае гидролизуются медленнее чем ортоформиаты [115].

Введение во 2-ое положение цикла заместителей способных стабилизировать промежуточный карбоксониевый ион приводит к ускорению гидролиза ортоэфира в нейтральной и слабокислых средах. Так активность ортобензоатов в гидролизе выше, чем ортоацетатов и ортоформиатов, но ниже чем активность эфиров ортоциклопропанкарбонической кислоты [27, 81, 108, 110].

Изучено влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в пара-положении фенильного кольца на скорость гидролиза соответствующих ортобензоатов, определены значения параметра ρ соотношения Гаммета [81]. Эти значения ρ по абсолютной величине больше, чем соответствующие величины в реакции гидролиза ациклических триметилортобензоатов. Этот факт подтверждает представление о том, что в диалкоксикарбониевых ионах, образующихся в качестве интермедиатов при гидролизе ациклических ортобензоатов имеются стерические препятствия сопряжению бензольного кольца с положительным зарядом, а в циклическом ряду эти препятствия исчезают [81].

Присутствие алкильных заместителей в 4 и 5-положениях 1,3-диоксоланового или в 4-, 6-положениях 1,3-диоксанового цикла приводит к увеличению скорости гидролиза [27, 112, 113]. Поскольку влияние уходящей группы OR одинаково, наблюдающееся увеличение скорости гидролиза объясняется, во-первых, увеличившимися стерическими напряжениями в исходном ортоэфире и, во-вторых, повышением стабильности промежуточных 1,3-диоксацикланиевых катионов [27, 33, 112, 113].

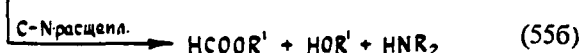
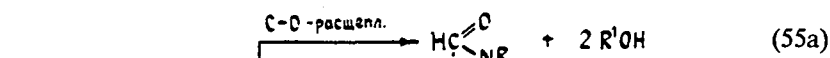
В работе [31] рассмотрены возможные пути образования диалкоксикарбониевых ионов циклических ортобензоатов, (54а), (54б).



На основании кинетических измерений авторами [31] получены уравнения Бренстеда, показатели α которых уменьшаются при снижении основности экзациклического кислородного атома. В соответствии с концепцией «наклоняющихся» поверхностей потенциальной энергии это соответствует одноступенчатому согласованному механизму переноса протона и разрыва связи C—O реакция (54б).

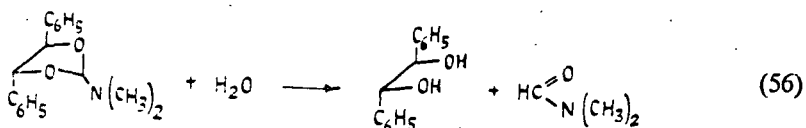
Гидролиз ацеталей амидов протекает по двум направлениям: с расщеплением связи C—O (55а) либо связи C—N (55б). В первом случае продуктами

гидролиза являются N, N-диалкилформамиди спирт, а во-втором—амин, спирт и формиат (55б) [117, 118].

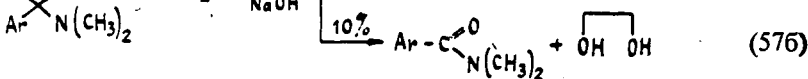
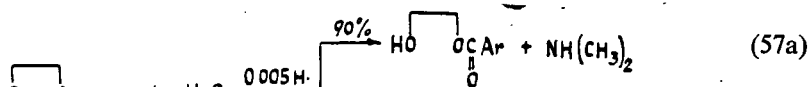


В нейтральных и основных растворах наблюдается только C—O расщепление ациклического ацетала амида [118].

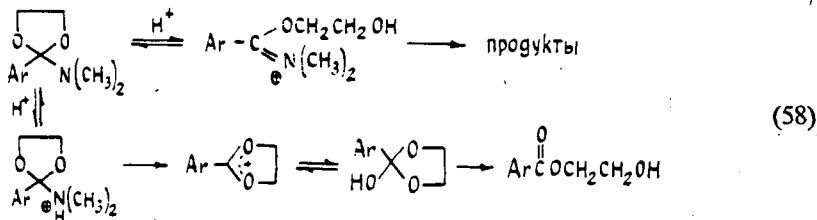
Циклический ацеталь амида 2-N, N-диметиламино-4,5-дифенил-1,3-диоксолан легко гидролизуеться разбавленной кислотой до диола и N, N-диметилформамида (56) [52].



В работе [119] изучен гидролиз 2-арил-2-(N, N-диметил-амино)-1,3-диоксоланов. Доказано, что при pH < 9,5 единственным продуктом реакции является β-оксиэтил-4-метилбензоат (57а). В более основных растворах он сопровождается небольшим количеством амида (57б).

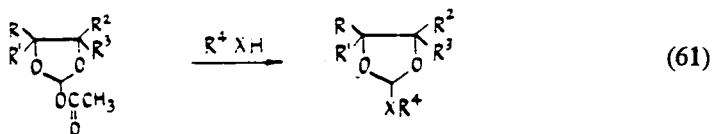


На основании кинетических данных авторами предложена схема (58) гидролитического расщепления циклических ацеталей амидов [119].



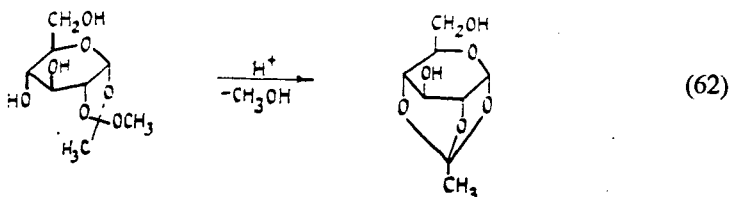
Гидролиз 2-(N, N-диметиламино)-2-арил-1,3-диоксоланов протекает через 1,3-диоксолениевый катион. Аналогично, гидролизу 2-алкокси-2-арил-1,3-диоксоланов в этом случае наблюдается изменение лимитирующей стадии гидролиза с изменением pH. В слабокислых и основных растворах (pH > 6,0) реакцию лимитирует образование 1,3-диоксолениевого катиона, а в кислых растворах (pH < 5,5)-разложение оксиортотэфира, который образуется при гидратации 1,3-диоксолениевого иона.

2-*трет.*-бутилтио-производные [138], ($R, R^1, R^2 = H, CH_3; R^3 = H, CH_3, CH_2Cl; R^4 = n\text{-алкил, втор.-алкил, трет.-алкил, арил, } X = O, S$).

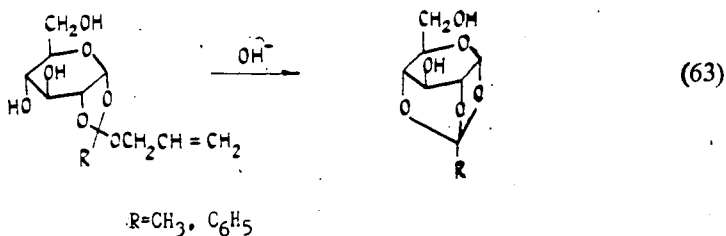


Взаимодействие циклических ортоэфиров со спиртами широко изучается на примере ортоэфиров сахаров, поскольку на нем основан распространенный метод синтеза дисахаридов и олигосахаридов [73, 75, 123, 124].

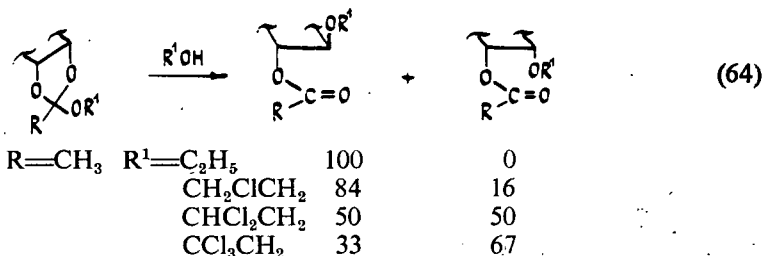
Для бициклических ортоэфиров сахаров, содержащих свободную гидроксильную группу, характерно внутримолекулярное замещение с образованием трициклического ортоэфира (62) [76, 125, 126].



Реакции перэтерификации, как правило, катализируются кислотами. По отношению же к щелочам ортоэфиры характеризуются высокой устойчивостью. Исключением являются 2-аллилокси-1,3-диоксоланы которые при кратковременном нагревании в водной щелочи при 140°C подвергаются внутримолекулярной циклизации (63) [128].

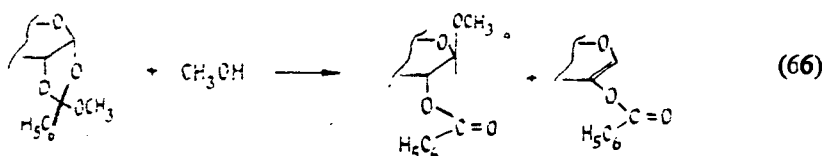
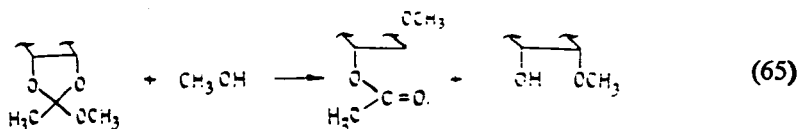


Кипячение циклического ортоэфира со спиртом в присутствии кислотного катализатора или $HgBr_2$ приводит к продуктам схемы (64) [73, 124].

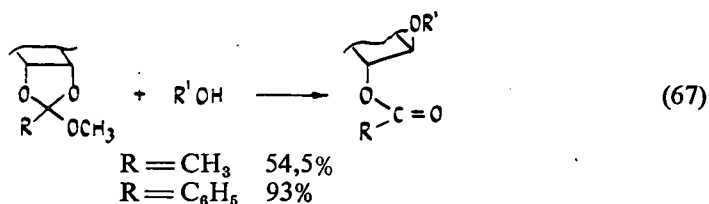


Обнаружена корреляция между изомерным составом продуктов и основностью экзоциклического кислородного атома: с уменьшением электронной плотности на экзоциклическом атоме кислорода увеличивается выход изомера с *цис*-расположением алкокси- и сложноэфирной группы [124].

Некоторые ортоэфиры сахаров в реакции со спиртами (хлорбензол, перхлорат 2,6-лутидиния, 140°C) в качестве побочных продуктов образуют *цис*-1-алкокси-2-оксипроизводное (65) [130], или винильное производное (66) [129].

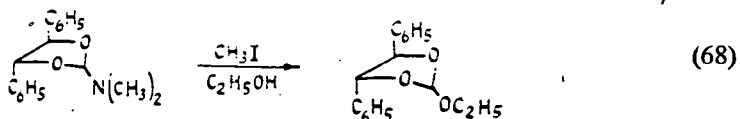


В работе [131] на примере ортоэфиров сахаров показана повышенная реакционная способность ортобензоатов по сравнению с ортоацетатами в реакции со спиртами (67), (HgBr_2 , CH_3NO_2 , кипячение, 2,5 часа, R^1OH = тетраацетат *D*-глюкозы).



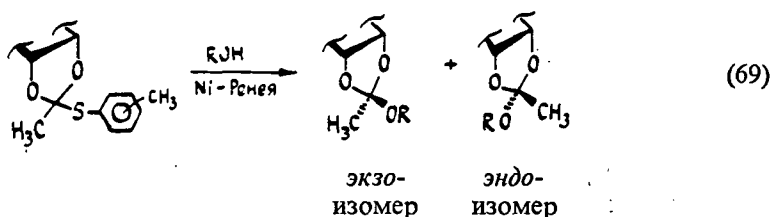
Реакционная способность циклического ортоэфира в реакции со спиртами в присутствии доноров протонов зависит от природы алкокси-группы и увеличивается в ряду $\text{OC}_2\text{H}_5 < \text{O-изо-C}_3\text{H}_7 < \text{O-трет.-C}_4\text{H}_9 < \text{OC}_6\text{H}_5$ [75].

2-(*N*, *N*-диметиламино)-*транс*-4,5-дифенил-1,3-диоксолан при обработке иодистым метилом в растворе этанола образует 2-этокси-*транс*-4,5-дифенил-1,3-диоксолан (68) [52].

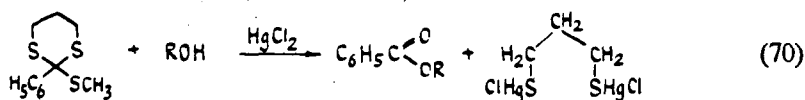


В работе [132] изучено взаимодействие 2-арилтио-1,3-дитиолана с *Ni*-Ренея в растворе спирта. Обнаружено, что в этаноле и изопропиловом спирте реакция

протекает с образованием соответствующих 2-алкокси-1,3-диоксоланов, с выходом 88—98% (69).



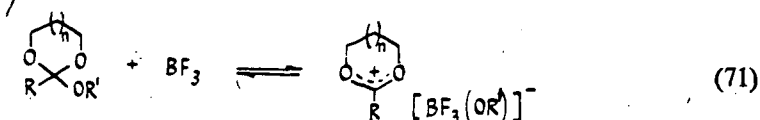
2-Метилтио-2-фенил-1,3-дитиан реагирует со спиртами при нагревании в присутствии HgCl_2 с образованием эфиров бензойной кислоты и соли ртути пропан-1,3-дитиола (70) [121].



Однако, при нагревании тиоортоэфира в смеси *трет.*-бутанол-вода (12:1) вместо *трет.*-бутилбензоата образуется бензойная кислота.

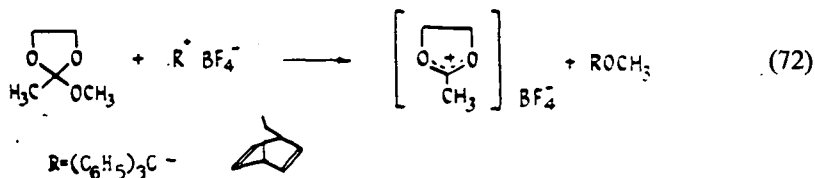
Реакции с кислотами и ангидридами кислот

2-Алкокси-1,3-диоксоланы, реагируя с эквимольным количеством кислот Льюиса, например, BF_3 или SbCl_5 , легко образуют соли (71) [16, 20, 30, 66, 133, 134].

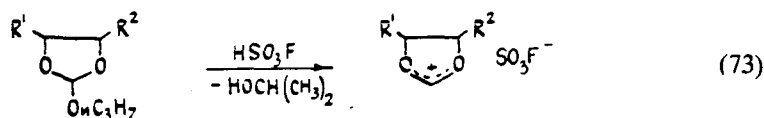


Эта реакция имеет большое препаративное значение, поскольку выход солей во многих случаях достигает 90% и выше. Склонность к образованию солей определяется стабильностью образующегося катиона. Электроноакцепторные заместители во 2-, 4- и 5-положениях диоксоланового цикла дестабилизируют его, в то время как электронодонорные заместители оказывают стабилизирующий эффект [33, 65]. Поэтому, ортоацетаты и ортобензоаты образуют соли легче, чем ортоформаты. Последние образуют тетрафторбораты, например, только в случаях, если в 4- и 5-положениях 1,3-диоксоланового цикла присутствует не менее двух метильных заместителей. 2-Этокси-1,3-диоксолан и 2-этокси-4-метил-1,3-диоксолан с BF_3 солей не образуют, также как 2-этокси-2-хлорметил-1,3-диоксолан и 2-метил 2-этокси-4-хлорметил-1,3-диоксолан [66]. Но со SbCl_5 , более сильной кислотой Льюиса, чем BF_3 , эти циклические ортоэфиры способны

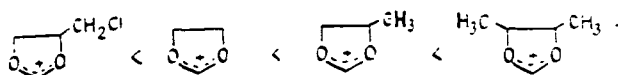
к солеобразованию. Акцептором алкоксигруппы может быть ион карбеня (72) [135].



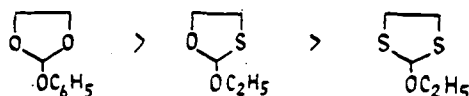
Методом ПМР спектроскопии показано, что в среде фторсульфоновой кислоты 2-алкокси-1,3-диоксоланы образуют 1,3-диоксолениевые катионы (73), устойчивые при комнатной температуре в течение 48 часов [33, 136], ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}$).



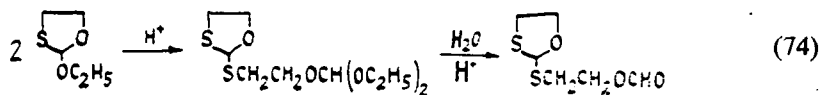
Обнаружена линейная корреляция химических сдвигов протонов при C(2) в 2-изопропокси-1,3-диоксоланах и соответствующих 1,3-диоксолениевых катионах с индукционными постоянными заместителей в 4- и 5-положениях цикла [33, 136]. Судя по величине химического сдвига протона, степень делокализации положительного заряда и стабильность 1,3-диоксолениевых ионов увеличивается в ряду



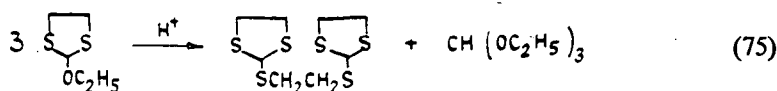
В работе [46] изучалось кислотно-катализируемое (конц. HCl) превращение 2-этоксипрокси-1,3-оксатиолана и 2-этоксипрокси-1,3-дитиолана при комнатной температуре. Обнаружено, что устойчивость ортоформиатов к кислотам уменьшается с введением в гетероцикл атомов серы:



Показано, что под действием кислотного катализатора с последующей обработкой водой 2-этоксипрокси-1,3-оксатиолан превращается с выходом 36% в 2-(2-формилоксиэтантано)-1,3-оксатиолан (74) [46].

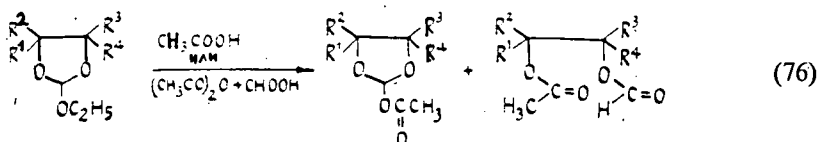


2-Этокси-1,3-дителиолан в присутствии каталитических количеств конц. HCl с выходом близким к количественному изомеризуется в бициклический бис-ортоэфир и ортомуравьиный эфир (75) [46].



Соотношение 2-ацилокси-1,3-диоксоланов и ациклических продуктов взаимодействия 2-этокси-1,3-диоксоланов с карбоновыми кислотами определяется условиями проведения реакции.

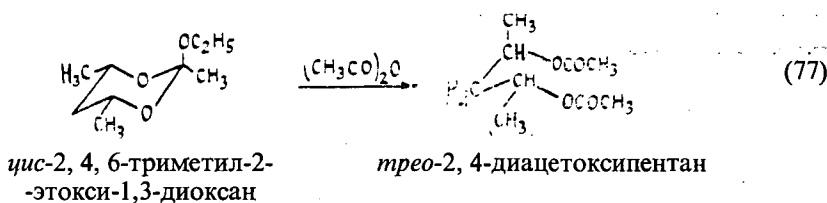
Нагреванием (50—60°C) при пониженном давлении 2-этокси-1,3-диоксоланов с уксусной кислотой или смесью уксусного ангидрида и муравьиной кислоты получены 2-ацетокси-1,3-диоксоланы с выходом 20—60% и с выходом 5—20% диэфиры гликолей (76) [137].



Взаимодействием 2-этокси-1,3-диоксоланов с диметоксиметилацетатом в среде уксусной кислоты с выходом 80% получены соответствующие 2-ацетокси-1,3-диоксоланы, не содержащие примесей диэфира гликолей [137].

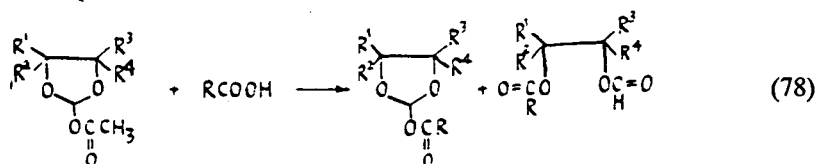
Хроматографический анализ продуктов реакции *цис*- и *транс*-2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с уксусной кислотой показал, что образуется смесь продуктов: 2,4-диацетокси-пентан и 4-ацетокси-2-пентанол, соотношение которых было не постоянным [120]. Авторы объясняют образование 4-ацетокси-2-пентанола присутствием следов воды в исходной уксусной кислоте.

Взаимодействие *цис*- и *транс*-2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с безводным уксусным ангидридом приводит к *трео*- и *эритро*-2,4-диацетоксипентанам, соответственно (77) [20].



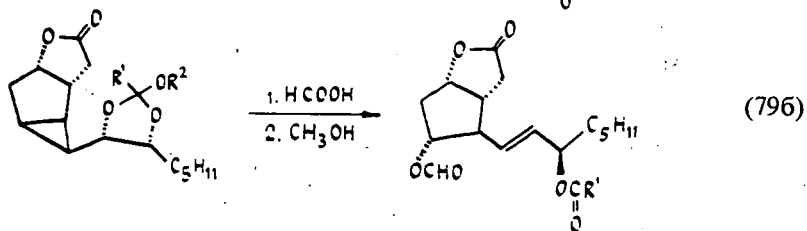
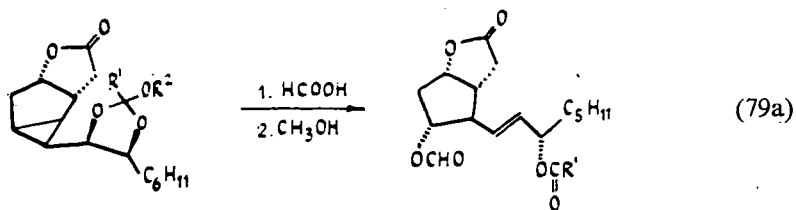
2-Ацетокси-1,3-диоксоланы взаимодействуют с карбоновыми кислотами с образованием 2-ацилокси-1,3-диоксоланов (выход 60—97%). В реакции с монохлоруксусной, дихлоруксусной и бензойной кислотами с выходом 30—80%

выделены диэфиры гликолей (78) [138], (R = алкил (C_2-C_5), C_6H_5 ; $R^1, R^2, R^3, R^4 = H, CH_3, CH_2Cl$).



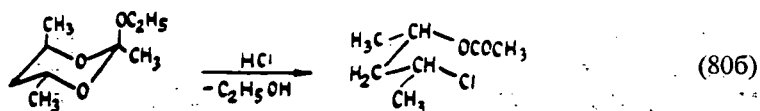
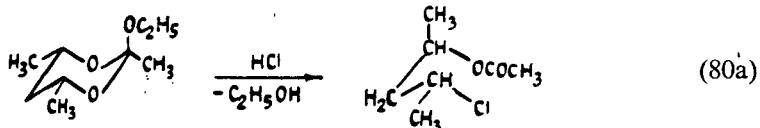
Наиболее селективно образование циклического продукта протекает в случае 4,4,5,5-тетраметилзамещенного 2-ацетокси-1,3-диоксолана и алифатических карбоновых кислот [138].

В работе [37] изучена стереохимия реакции ортоэфиров с муравьиной кислотой с последующей обработкой реакционной смеси метиловым спиртом, (79a), (79б).

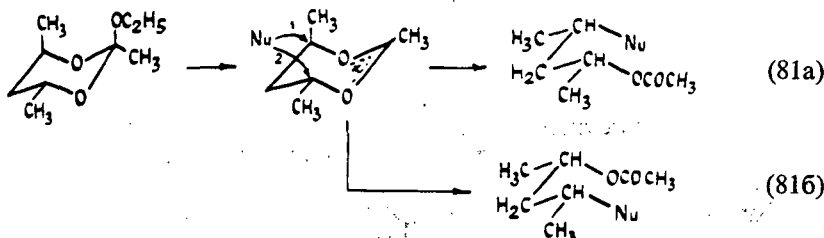


Реакции с галоидирующими агентами

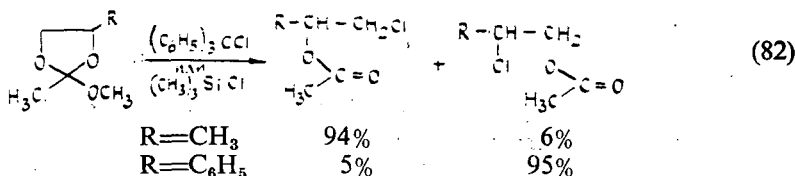
Взаимодействие циклических ортоэфиров с HCl (газ, $0^\circ C$, CH_2Cl_2) изучалось на примере *цис*- и *транс*-2,4,6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов, которые с почти количественным выходом превращаются в *трео*- (80a) и *эритро*-4-ацетокси-2-хлорпентан (80б), соответственно [20].



В результате реакции *цис*- и *транс*-2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с тритилхлоридом также образуется *трео*- и *эритро*-4-ацетокси-2-хлорпентан, соответственно. Реакция протекает с обращением конфигурации [20]. Изучение стереохимии взаимодействия 2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с HCl, уксусным ангидридом и тритилхлоридом позволило авторам предложить механизм этих реакций, который согласуется с известными данными по реакциям 1,3-диоксацикланиевых солей (81) [139].



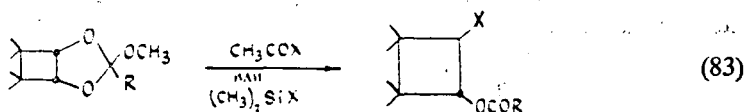
Направление реакции (81a) или (81b) определяется природой заместителей в 4,5-положениях для 1,3-диоксоланов и в 4- и 6-положениях для 1,3-диоксанов. Так, обработка 2,4-диметил-2-метокси-1,3-диоксолана тритилхлоридом привела к смеси продуктов: 94% 1-хлор-2-ацетоксипропана и 6% 1-ацетокси-2-хлорпропана (82). Таким образом, преобладает продукт, образованный в результате атаки по незамещенному C(5)-атому 1,3-диоксоланового цикла. Но 2-метил-2-метокси-4-фенил-1,3-диоксолан с тритилхлоридом реагирует в основном по замещенному C(4)-атому с образованием 2-хлор-2-фенилэтилацетата (82) [21].



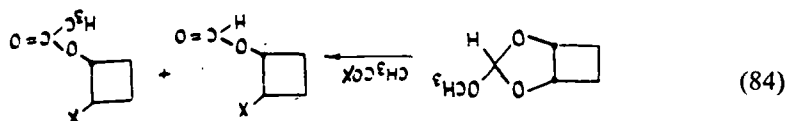
Такое же соотношение между продуктами получено в результате реакции 2,4-диметил-2-этокси- и 2-метил-2-метокси-4-фенил-1,3-диоксоланов с триметилсилилхлоридом [140].

Следует заметить, что реакция триметилсилилхлорида с 2-метокси-2, 5, 5-триметил-1,3-диоксаном и с 2-метокси-1,3-диоксепаном не даёт ожидаемых эфиров [140]. Тогда как с тритилхлоридом упомянутые выше ортоэфиры образуют соответствующие хлорацетаты с выходом 83 и 38% [21].

В работе [34] сообщается о синтезе циклобутан-*транс*-галоид эфиров (выход 31—100%) реакцией ортоэфиров *цис*-циклобутандиола-1,2 с триметилгалоидсиланами либо с ацетилгалоидами (83), (X=Cl, Br, I; R=H, CH₃, C₆H₅).

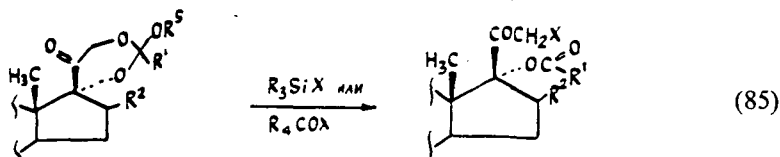


Селективность реакции с ацетилгалоидами увеличивается в ряду: ортоформиат < ортоацетат < ортобензоат. Реакция ортоформиата циклобутан-*цис*-1,2-диола с ацетилгалоидами помимо основного продукта-*транс*-2-галоидформилоксициклобутана (I) (выход 31—55%) сопровождается образованием (с выходом 2%) побочного продукта-*транс*-2-галоид-ацетоксициклобутана (II), (84), [34].

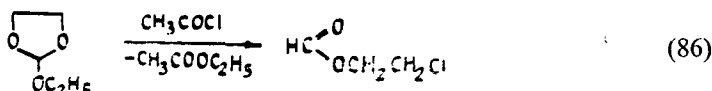


Введение заместителя в 3-положение циклобутанового кольца приводит к увеличению региоселективности реакции ортоэфиров с триметил-галоид-силанами [34].

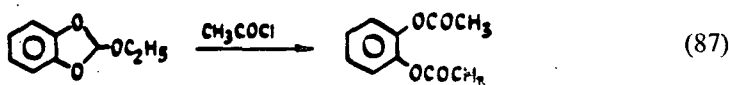
Высокая селективность реакции ортоэфиров с алкилсилилгалоидами или с ацилгалогенидами позволила использовать ее в синтезе 17-ацилокси-21-галоид-прегнендионов (85) [143] ($X = \text{F, Cl, Br, I}$).



Реакция 2-этоксид-1,3-диоксолана с хлористым ацетилом протекает с образованием с выходом 72% хлорэтилформиата (86) [141].



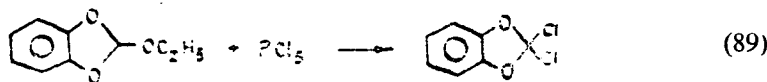
Но 2-этоксид-4,5-бензо-1,3-диоксолан, взаимодействуя с хлористым ацетилом образует диацетат пирокатехина (87) [142].



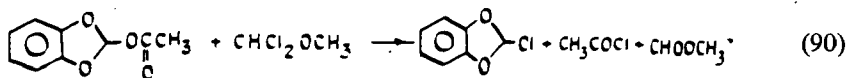
2-Алкокси-1,2-бензодиоксола взаимодействуют с пятихлористым фосфором с замещением алкокси-группы на хлор; в результате образуются 2-хлор-1,3-бензодиоксола (88), [15] ($R = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; $R^1 = \text{CH}_3$, C_2H_5).



Этилортоформиат пирокатехина с PCl_5 образует иной продукт: 2,2-дихлор-1,3-бензодиоксол (89) [142].

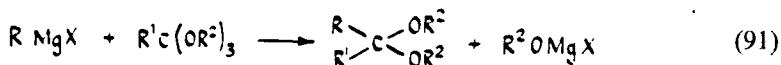


Незамещенный 2-хлор-1,3-бензодиоксол получен из 2-ацетокси-1,3-бензодиоксола взаимодействием с дихлорметиловым эфиром (90) [144].

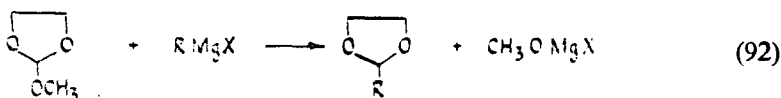


Взаимодействие с металлоорганическими соединениями

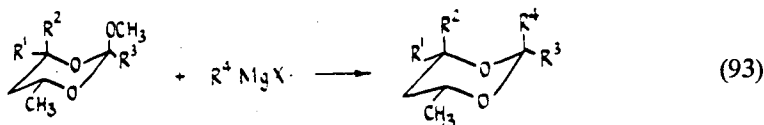
Реакция линейных ортоэфиров с магни-органическими соединениями представляет хорошо известный способ получения ацеталей и кеталей (91) [146]:



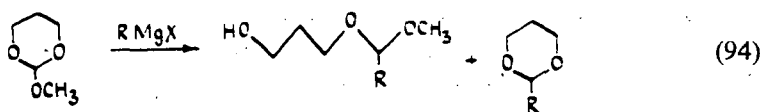
Аналогично, в результате реакции циклического ортоэфира, 2-метокси-1,3-диоксолана, с разнообразными Mg-органическими соединениями получен ряд циклических ацеталей (выход 9—39%) (92) [147], ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 , o -, m -, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, m -, $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$).



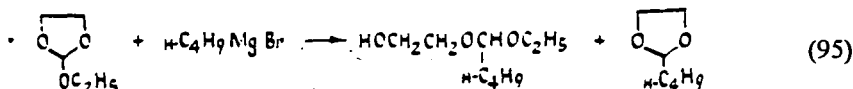
В работе [25] описано взаимодействие 2-метокси-1,3-диоксанов с реактивами Гриньяра, которое происходит с высокой стереоселективностью. *Транс*-изомеры в преимущественной конформации «кресло» с аксиальной ориентацией метокси-группы как ортоформаты, так и ортоацетаты, превосходно реагируют с различными реактивами Гриньяра при комнатной температуре (1 час, диэтиловый эфир) и образуют с выходами 55—95% соответствующие аксиально-замещенные 2-алкил-1,3-диоксаны (93) ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}^4 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5, n\text{-FC}_6\text{H}_4, n\text{-BrC}_6\text{H}_4, n\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$). Продуктов расщепления диоксанового цикла не обнаружено.



В противоположность, *цис*-изомеры в этих условиях не реагируют. Незамещенный в цикле 2-метокси-1,3-диоксан в реакции с реактивами Гриньяра менее реакционноспособен, чем *транс*-2-метокси-4,6-алкилзамещенные-1,3-диоксаны и образует в основном продукт расщепления эндоциклической C—O-связи (94) [145] ($\text{R} = \text{CH}_3$; кипение 12 час).

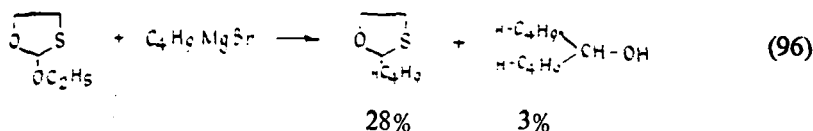


Аналогичное расщепление эндоциклической С—О-связи обнаружено в реакции 2-этокс-1,3-диоксолана с *n*-бутилмагнийбромидом (95) [46].



Образование 2-*n*-бутил-1,3-диоксолана-продукта расщепления экзоциклической С—О-связи-происходит только при использовании избытка реактива Гриньяра [46].

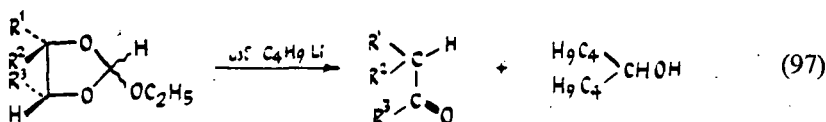
2-Этокс-1,3-оксатиолан с избытком бутилмагнийбромидом реагирует с образованием 2-*n*-бутил-1,3-оксатиолана, как основного продукта (96) [46].



2-Этокс-1,3-дитиолан в аналогичных условиях (25°C, 3 часа, (C₂H₅)₂O) с бутилмагнийбромидом не взаимодействует [46].

Реакцией 2-этокс-1,3-диоксолана и 2-этокс-1,3-оксатиолана с бутиллитием получены 5-нонанол и 5-бутил-5-нонанол; из 2-этокс-1,3-дитиолана-5-нонантиол и 5-бутил-5-нонантиол [46].

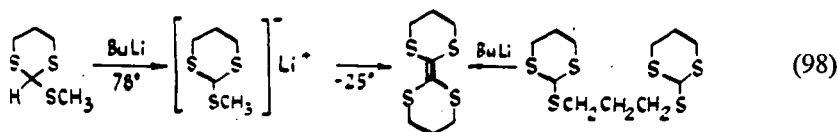
Взаимодействием 4,5-фенилзамещенных 2-этокс-1,3-диоксоланов с бутиллитием помимо 5-нонанола с выходом 25—80% выделены карбонильные соединения (97) [18], (R¹, R², R³=H, C₆H₅).



2-Метокс-1,3-диоксаны в реакции с литийалкилами при комнатной температуре оказались не реакционноспособными [25].

В работе [148] сообщается, что 4-этил-2, 6, 7-триоксабицикло[2, 2, 2]октан взаимодействует при 60°C с избытком бутиллития, образуя *транс*-олефины.

Циклические тиоортоэфирс взаимодействуя с литийалкилами на холоду (−78°C) легко дают производные [49, 151], которые при −25° разлагаются с образованием тетратиозетиленов (98) [45].



Взаимодействие 2-фенилтио-1,3-дитиана с бутиллитием при −78°C с последующей обработкой D₂O дает сложную смесь продуктов, состоящую из дейтерированного 1,3-дитиана (20%), дифенилдисульфида (10%) и тетратиозетилена (33%) [152].

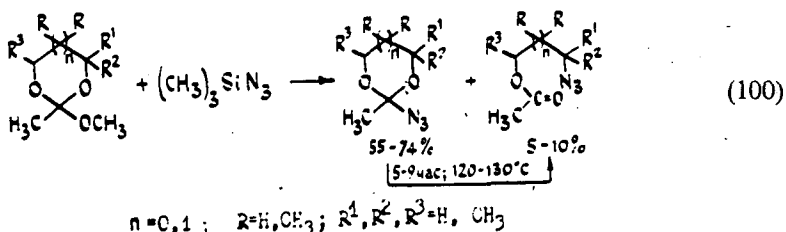
1,2-Ди-(1,3-дителиланил-2-тио)-этан с бутиллитием реагирует по схеме (99) [47].



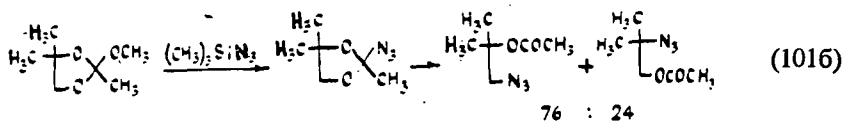
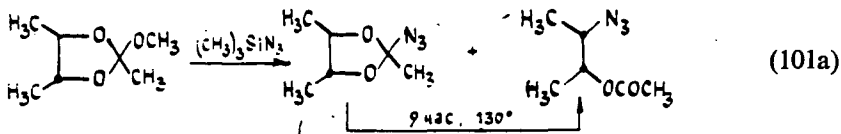
Более подробно реакции карбанионов, стабилизированных атомами серы освещены в обзоре [153].

Реакции с другими нуклеофильными реагентами

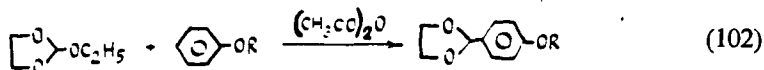
В работе [158] изучено взаимодействие циклических ортоацетатов с триметилсилилазидом, приводящее к 2-азидо-1,3-диоксациклоалкану в качестве основного продукта (55—74%) и ациклическому азидацетату (5—10%) (100).



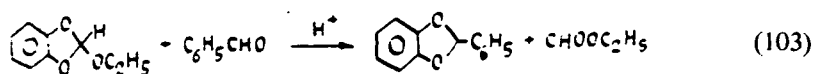
Последний образуется с выходом 69—91% при нагревании 2-азидо-1,3-диоксациклоалкана в течении 5—9 час, при 120—130°. Аналогично реакции 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов с HCl, триметилсилилхлоридом, тритилхлоридом взаимодействие с триметилсилил азидом протекает с обращением конфигурации диольной части молекулы (101a), и преимущественной атакой аниона N_3^- по незамещенному C(5)-атому цикла (101б).



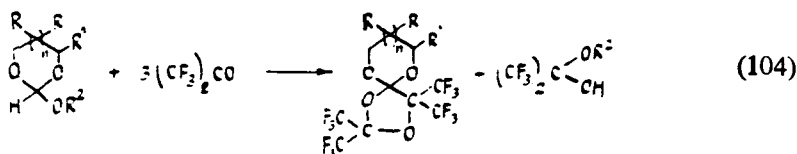
Обнаружено, что при кипячении 2-этокси-1,3-диоксолана с эфирами фенолов в уксусном ангидриде образуются циклические ацетали ароматических альдегидов (102) [159].



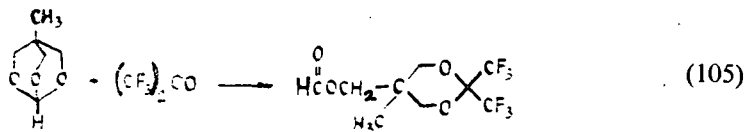
2-Этоксн-1,3-бензодиоксол вступает в кислотно-катализируемое взаимодействие с бензальдегидом с образованием 2-фенил-1,3-бензодиоксола и этилформиата (103) [15].



С гексафторацетоном 2-метоксн-1,3-диоксациклоалканы взаимодействуют с образованием спироциклических ортоэфиров (104) [26, 160], ($n=0, 1$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}^1=\text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{изо-C}_3\text{H}_7$; $\text{R}^2=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

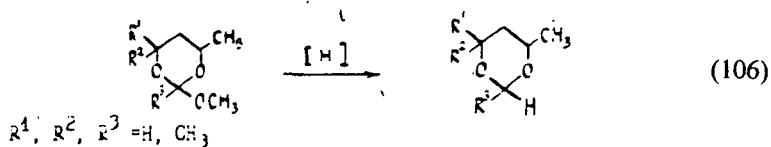


4-Метил-2, 6, 7-триоксабицикло[2, 2, 2]октан в аналогичной реакции образует циклический кеталь гексафторацетона (105) [26].

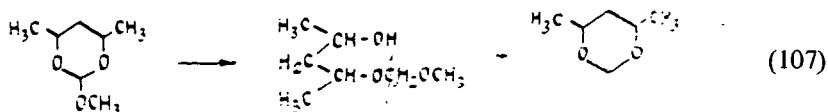


Восстановление гидридами металлов

Изучено [150] восстановление ряда 2-метоксн-1,3-диоксанов с LiAlH_4 , LiAlD_4 и смешанными алюмодейтеридами (AlD_3 , AlD_2Cl , AlDCl_2). Эксперименты показали, что расщепление экзоциклической $\text{C}-\text{O}$ связи преобладает над расщеплением цикла (106): продукты, обусловленные реакциями расщепления кольца, составляют менее 15%.

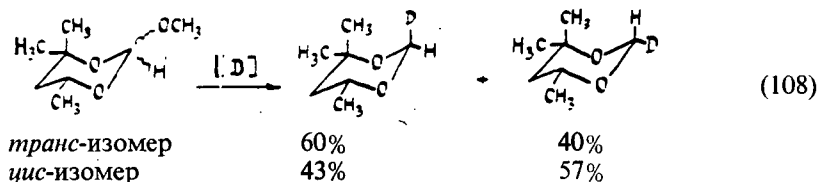


Например, при восстановлении 2-метоксн-4,6-диметил-1,3-диоксана продукт расщепления цикла выделен с выходом 10% (107).



Восстановление ортоформатов и ортоацетатов с LiAlH_4 и LiAlD_4 протекает медленно и требует большого избытка реагентов. В противоположность, восстановление с AlD_3 , AlH_3 , AlD_2Cl , AlH_2Cl , AlDCl_2 , AlHCl_2 идет легко и с высокими выходами.

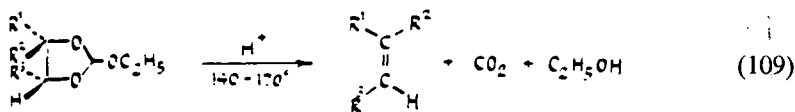
Реакция ортоформатов с LiAlD_4 и AlD_3 протекает с преобладающим сохранением конфигурации. Так из *транс*-4, 4, 6-триметил-2-метокси-1,3-диоксана образуется преимущественно аксиально-замещенный 2-дейтерий-4, 4, 6-триметил-1,3-диоксан, а в результате восстановления *цис*-изомера экваториально-замещенный 2-дейтерий-4, 4, 6-триметил-1,3-диоксан (108).



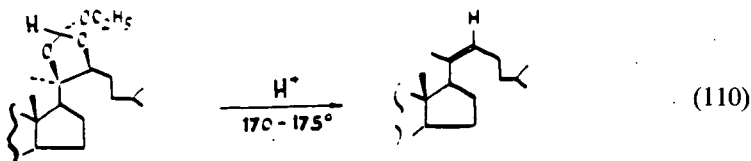
Но восстановление каждого из изомеров 4, 4, 6-триметил-2-метокси-1,3-диоксана с AlDCl_2 или AlD_2Cl приводит в основном к продукту с аксиальным дейтерием во 2-ом положении. Ортоацетаты восстанавливаются с большей стереоселективностью, чем ортоформаты: образуется только продукт с экваториальной метильной группой во втором положении.

Реакции разложения

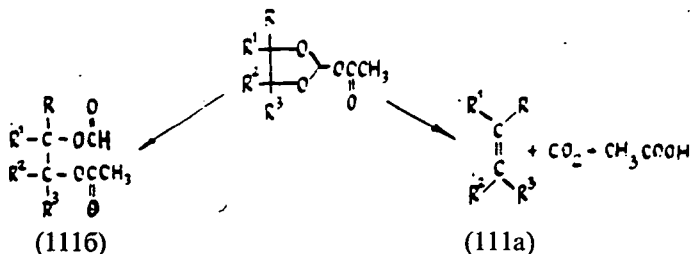
Циклические ортоэферы — соединения термически неустойчивые. Нагревание 2-этокси-1,3-диоксоланов при $140\text{—}170^\circ\text{C}$ в течение 2—5 часов в присутствии бензойной кислоты приводит к образованию соответствующих олефинов с выходом 72—96% (109) [$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, алкил, C_6H_5 , $-\text{C}\equiv\text{CR}$].



Высокий выход и селективность реакции позволяют использовать ее в стереонаправленном синтезе моносахарида, содержащего двойную связь [35], или (Z)-20(22)-дегидрохолестерола (110) [36].

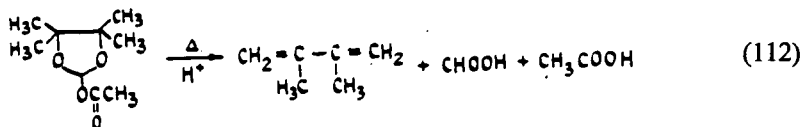


Термическое разложение 2-ацетокси-1,3-диоксоланов при 120—140°C без растворителя и катализатора идет по двум направлениям (111а), (111б) [149], ($R, R^1, R^2, R^3 = H, CH_3, CH_2Cl$).

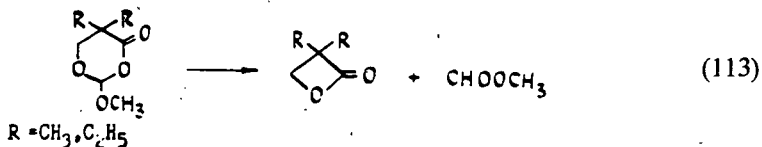


Направление реакции зависит от заместителей у C(4) и C(5) атомов диоксоланового цикла. Присутствие их способствует протеканию реакции по пути (111б). Особенно велико влияние электроноакцепторных заместителей. В среде малополярного растворителя (*о*-ксилола) 2-ацетокси-1,3-диоксоланы разлагаются исключительно с образованием олефинов по пути (111а).

В присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты термическое разложение 4, 4, 5, 5-тетраметил-2-ацетокси-1,3-диоксолана идет по иной схеме (112) [149].

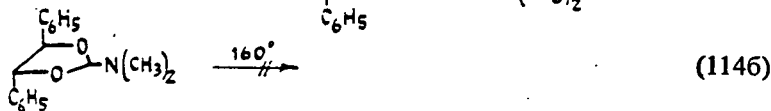
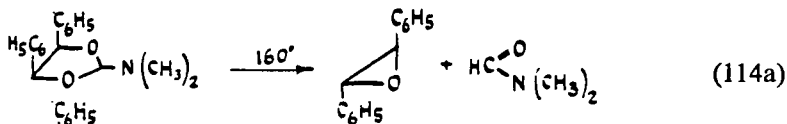


5,5-Диалкил-2-метокси-4-оксо-1,3-диоксаны при нагревании до 150—200°C разлагаются до β -лактонов и метилформиата (113) [42, 43].

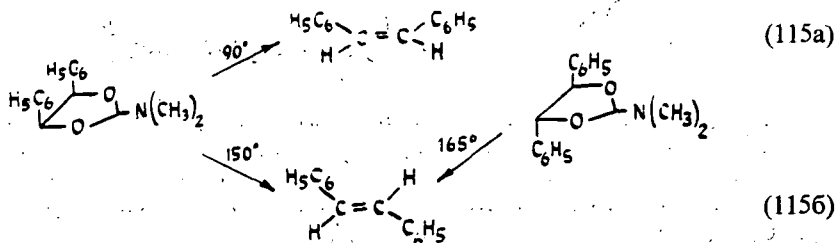


Разложение 5,5-диалкил-2-метокси-4-оксо-1,3-диоксана ускоряется в среде полярных растворителей, таких как тетраметилсульфон, и в присутствии кислот.

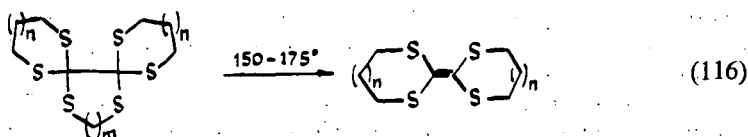
Цис- и *транс*-4,5-дифенил-2-(N, N-диметиламино)-1,3-диоксоланы значительно различаются по своей устойчивости. Так, *цис*-изомер при нагревании до 160°C разлагается на *транс*-дифенилоксиран и диметилформамид (114а), тогда как *транс*-изомер в этих условиях стабилен (114б) [52]



Нагревание *цис*-4,5-дифенил-2-(N, N-диметиламино)-1,3-диоксолана в среде уксусного ангидрида при 90°C в течение 1,5 часов приводит к образованию с выходом 75% *цис*-дифенил этена (115a). При температуре 150°C основным продуктом разложения является *транс*-дифенилетен (115б), который был получен также с выходом 80% разложением *транс*-изомера в среде уксусного ангидрида при 165°C в течение 3 часов [52].

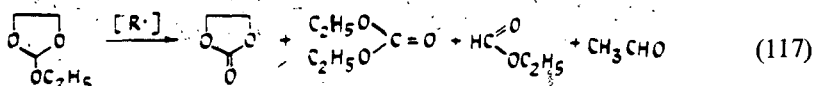


Продолжительным кипячением (150—175°C) циклических ортотиооксалаатов в растворе декалина или бромбензола получены с выходом 70—82% циклическое тетратиоэтилены (116) [42], ($n=0, 1; m=1, 2$).



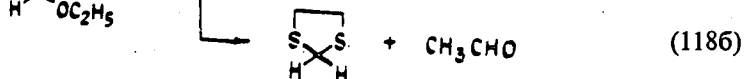
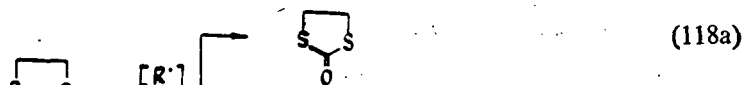
Гомолитические превращения

Обнаружено, что всободнорадикальные превращения 2-этоксип-1,3-диоксолана приводят к образованию этиленкарбоната, этилформиата и ацетальдегида (117) [154].

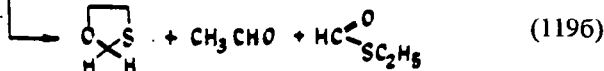
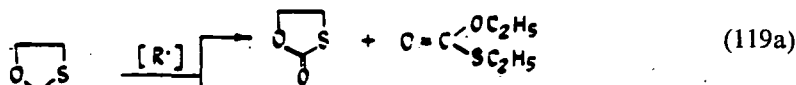


Основным продуктом свободнорадикальных превращений 1,2-ди(1,3-диоксаланил-2)оксизтана является этиленкарбонат [154].

2-Этоксип-1,3-дитиолан под действием инициаторов (перекись *трет.*-бутила, перекись лауроила, дициклогексилоксикарбонат) превращается в 2-оксо-1,3-дитиолан (118a), 1-3-дитиолан и ацетальдегид (118б) [155].



В продуктах свободнорадикальных превращений 2-этокси-1,3-оксатиолана помимо 1,3-оксатиолана, ацетальдегида (119б) и 2-оксо-1,3-оксатиолана (119а) идентифицированы тиоэфиры муравьиной кислоты и угольной кислоты [155].

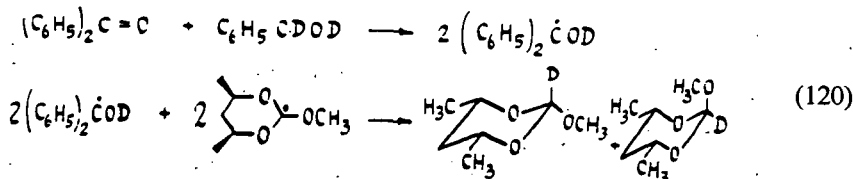


На основании изучения состава продуктов авторами сделан вывод, что на первой стадии гомолитического превращения 2-этокси-1,3-дигетероциклопентанов образуется радикал путем отрыва атома Н из 2-го положения цикла (направления (118а) и (119а)) или из α -положения этоксильного заместителя при С(2) (направления (118б) и (119б)) [155].

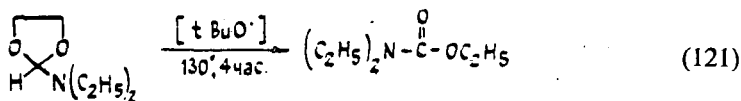
В работе [156] изучена относительная реакционная способность *цис*- и *транс*-изомеров 2-метокси-1,3-диоксанов на стадии отрыва атома Н *трет*-бутоксильными радикалами. Повышенную реакционную способность *цис*-4,6-диметил-2-метокси-1,3-диоксана относительно *транс*-изомера авторы объясняют благоприятными стереоэлектронными взаимодействиями в *цис*-изомере между С—Н-связью и неподеленными парами электронов атомов кислорода цикла.

Фотоиницируемое взаимодействие 4,6-диметил-2-метокси-1,3-диоксанов с бензофеноном сопровождается эпимеризацией ортоэфира. Причем, в отличие от кислотно-катализируемой эпимеризации преимущественно образуется менее стабильный *цис*-4,6-диметил-2-метокси-1,3-диоксан (*цис-транс* = 2:1) (120) [156].

2-(N, N-диэтиламино)-1,3-диоксолан под действием *трет*-бутоксильных



радикалов при 130°C претерпевает изомеризацию в этиловый эфир N, N-диэтилкарбаминовой кислоты (выход 82% при конверсии 30%) (121) [157].

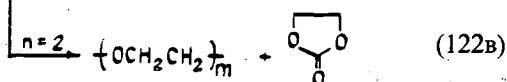
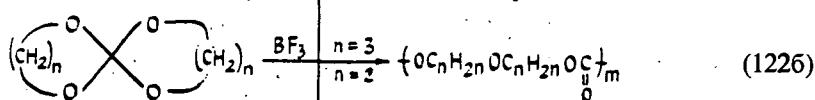
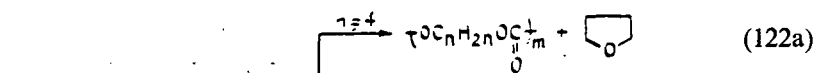


Реакции полимеризации

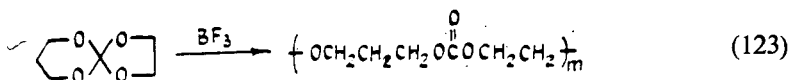
Под действием кислот Льюиса (BF_3 , SnCl_4) бициклические ортокарбонаты легко подвергаются катионной полимеризации. Направление полимеризации и состав продуктов определяется строением исходного мономера.

Обнаружено, что полимеризация семичленных циклических ортокарбонатов сопровождается выделением тетрагидрофурана и поликарбоната 1,4-диола

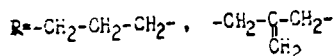
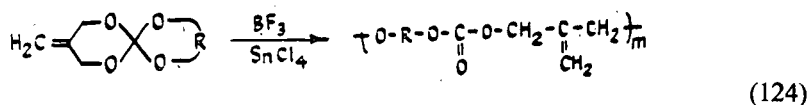
(122a) [162, 163]; шестичленные циклические ортокарбонаты образуют полиэфиркарбонаты (122б) [161—165], тогда как пятичленные циклы полимеризуются с выделением этиленкарбоната и, наряду с полиэфиркарбонатом, образуется полиэтиленоксид (122в), (122в) [162, 163].



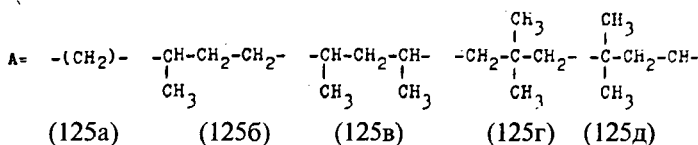
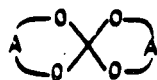
Несимметричный спироортокарбонат, содержащий 6-ти и 5-членные циклы полимеризуется в присутствии BF_3 с образованием с выходом 76% полиэфиркарбоната (123) [163].



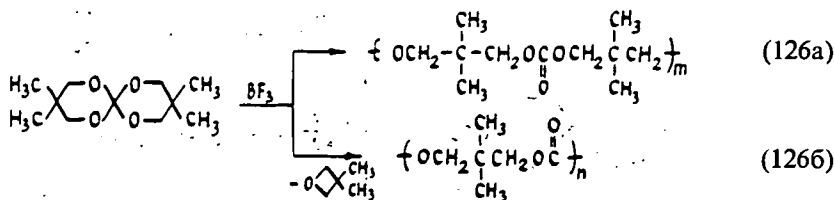
3-Метилен- и 3,9-диметилен-1, 5, 7, 11-тетраоксаспиро[5, 5]-ундеканы в результате катионной полимеризации с выходом 72—90% образуют полиэфиркарбонат, содержащей метиленовые фрагменты (124). При нагревании до 110—120°C он превращается в пространшенношитый полимер [164, 165].



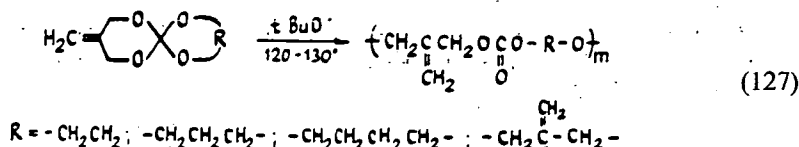
Метильные заместители в α -положении к кислороду цикла (2, 4, 8, 10-положения) уменьшают реакционную способность 1, 5, 7, 11-тетраоксаспиро [5,5] ундекана в полимеризации, но не изменяют направления реакции [163]. Относительная скорость полимеризации уменьшается в ряду (125a) > (125б) > (125в) > (125г) > (125д).



Метильные заместители в β -положении (3 и 9 положения) влияют как на реакционную способность, так и на направление полимеризации [163]. Направление (126б) преобладает, поскольку выход поликарбоната в 3—4 раза выше, чем выход полиэфиркарбоната (126а) [163].

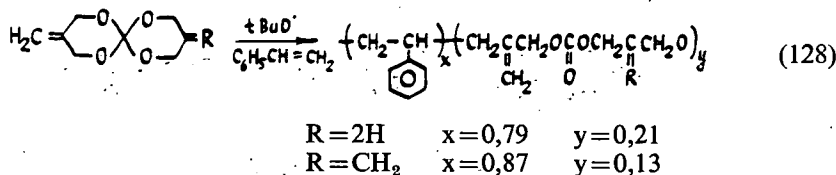


В работе [166] изучена радикальная полимеризация несимметричных спи-роортокарбонатов, содержащих метиленовый заместитель (127).



Полимеризация, инициируемая *трет.*-бутоксильными радикалами протекает в более жестких условиях, чем катионная полимеризация и со значительно меньшим выходом образующегося полимера [166].

3-Метилен- и 3,9-диметилен-1, 5, 7, 11-тетраоксаспиро[5, 5]ундеканы вступают в радикальную сополимеризацию со стиролом (128) [166].



Литература

- [1] Межеряцкий, В. В., Е. П. Олехнович, С. М. Лукьянов, Г. Н. Дорофеев: Ортоэфир в органической синтезе, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1976.
- [2] Межеряцкий, В. В., Е. П. Олехнович, Г. Н. Дорофеев: Успехи хим. **42**, 896 (1973).
- [3] Кранес, И. Ж., У. К. Стирна, А. Ф. Алексис 546, 624; Chem. Abstr. **86**, 172465x (1977).
- [4] Wellner, W., H. Gruber: Ger. pat. 2,625,392; Chem. Abstr. **88**, 122799e (1978).
- [5] Eicken, K., R. Huber: Ger. pat. 2,550,965; Chem. Abstr. **87**, 102308v (1977).
- [6] Wood, L. L.: U.S. pat. 3,644,276; Chem. Abstr. **77**, 49506y (1972).
- [7] Jayne, G. J. J., C. J. Hanington, H. F. Askeev: Fr. pat. 2,339,668; Chem. Abstr. **88**, 194319w (1978).
- [8] Choi, N. S., J. Heller: Ger. pat. 2,602,944; Chem. Abstr. **85**, 144014k (1976).
- [9] Capozza, R. C.: Ger. pat. 2,715,502; Chem. Abstr. **88**, 51358x (1978).
- [10] Marx, M.: U.S. pat. 3,733,318; Chem. Abstr. **79**, 32184k (1973).
- [11] DeWolfe, R. H.: Synthesis **1974**, 153.
- [12] DeWolfe, R. H.: Carboxylic Ortho Acid Derivatives, Academic Press, New York—London, 1970.

- [13] Post, H. W.: The Chemistry of the Aliphatic Ortho Esters, Reinhold Publ. Corp., New York, 1943.
- [14] Baganz, H., L. Domaschke: Chem. Ber. **91**, 650 (1958).
- [15] Gross, H., J. Rusche: Chem. Ber. **99**, 2625 (1966).
- [16] Salce, L., E. F. Schoenewaldt: U.S. pat. 3,941,801; Chem. Abstr. **85**, 33008s (1976).
- [17] Soulier, J., M. Farines, R. M. Authier, M. Fournier: J. Heterocycl. Chem. **13**, 1125 (1976).
- [18] Josan, J. S., F. W. Eastwood: Aust. J. Chem. **21**, 2013 (1968).
- [19] Кубина, И. К., И. Мусантаева, П. В. Щелкунов в сб. «Экспериментальные исследования в химии и биологии», Вып. 2, Караганда, 1975, с. 164.
- [20] Itoh, O., Y. Ichikawa, H. Katano, K. Ichikawa: Bull. Chem. Soc. Japan. **49**, 1353 (1976).
- [21] Newman, M. S., C. H. Chen: J. Amer. Chem. Soc. **95**, 278 (1973).
- [22] Moss, G. I., G. Crank, F. W. Eastwood: J. Chem. Soc. (D) **1970**, 206.
- [23] Stetter, H., K. H. Steinacker: Chem. Ber. **86**, 790 (1953).
- [24] Winstein, S., L. Goodman: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4368 (1954).
- [25] Eliel, E. L., F. W. Nader: J. Amer. Chem. Soc. **92**, 584 (1970).
- [26] Braun, R. A.: J. Org. Chem. **31**, 1147 (1966).
- [27] Kankaanperä, A.: Suom. Kemistilehti **B43**, 133 (1970).
- [28] Scheeren, J. W., P. M. op den Brouw.: Synthesis **1975**, 527.
- [29] Мхитарян, В. Г.: Ж. Общ. Хим. **10**, 667 (1940).
- [30] Buchanan, J. G., A. R. Edgar: Carbohydr. Res. **49**, 289 (1976).
- [31] Bergstrom, R. G., M. J. Cashen, Y. Chiang, A. J. Kresge: J. Org. Chem. **44**, 1639 (1979).
- [32] Чалова, О. Б., Е. А. Кантор, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: Получение 2-этоксиг-1,3-диоксациклов из триэтилортоформата и диолов. Деп. в ОНИИТЭХим., Черкасс, № 192 хп-Д 80.
- [33] Ахматдинов, Р. Т., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **16**, 962 (1980).
- [34] Hartman, W., H. G. Heine, D. Wendisch: Tetrahedron Lett. **1977**, 2263.
- [35] Josan, J. S., F. W. Eastwood: Carbohydr. Res. **7**, 161 (1968).
- [36] Byon, C. Y., M. Gut: J. Org. Chem. **41**, 3716 (1976).
- [37] Kelly, R. C., V. VanRheenen: Tetrahedron Lett. **1976**, 1067.
- [38] Doering, W. v. E., L. K. Levy: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 509 (1955).
- [39] Hall, H. K., Fr. DeBlauwe, T. Pyriadi: J. Amer. Chem. Soc. **97**, 3854 (1975).
- [40] Stetter, H., K. H. Steinacker: Chem. Ber. **87**, 205 (1954).
- [41] Mehrotra, R. C., R. P. Narain: Indian J. Appl. Chem. **28**, 53 (1965).
- [42] Blume, R. C.: Tetrahedron Lett. **1969**, 1047.
- [43] Blume, R. C.: U.S. pat. 3,503,993; Chem. Abstr. **73**, 14860z (1970).
- [44] Olschwang, D.: Thioorthoesters, acetals d'amides, dithio acetals d'amides: nouvelles fonctions trivalentes mixte, Marseille l'Universite d'stiix-Marseille; Centre de Saint-Jerome.
- [45] Seebach, D., K. H. Geiss, A. K. Beck, B. Graf, H. Daum: Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).
- [46] Tanimoto, S., T. Miyake, M. Okano: Bull. Inst. Chem. Res. **55**, 276 (1977).
- [47] Coffen, D. L., J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield: J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2258 (1971).
- [48] Davidovich, Yu. A., L. A. Danakova, S. V. Rogozhin: U.S.S.R. pat. 513,038; Chem. Abstr. **85**, 108623z (1976).
- [49] Coffen, D. L.: J. Heterocycl. Chem. **7**, 201 (1970).
- [50] Crank, G., F. W. Eastwood: Aust. J. Chem. **18**, 1967 (1965).
- [51] Butt, M. I., D. G. Neilson, K. M. Watson, Z. Ullah: J. C. S., Perkin I **1977**, 2328.
- [52] Eastwood, F. W., K. J. Harrington, J. S. Josan, J. L. Pura: Tetrahedron Lett. **1970**, 5223.
- [53] Meerwein, H., W. Florian, N. Schön, G. Stopp: Ann. Chem. **641**, 1 (1961).
- [54] Bredereck, H., G. Simchen, S. Rebsdad, W. Kantkehnner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffman, P. Grieshaber: Chem. Ber. **101**, 41 (1968).
- [55] Arnold, Z., M. Kornilov: Collect. Czech. Chem. Commun. **29**, 645 (1964).
- [56] Brachel, H. v.: Ger. pat. 1,156,780; Chem. Abstr. **60**, 5344b (1964).
- [57] Brachel, H. v., R. Merten: Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. **1962**, 592.
- [58] Чалова, О. Б., Е. А. Кантор, Р. А. Караханов, Т. К. Киладзе, Д. Л. Рахманкулов: Изв. АН Груз. ССР, **6**, 281 (1980).
- [59] Chalova, O. B., E. A. Kantor, N. E. Maksimova, D. L. Rakhmankulov, A. M. Syrkin, G. P. Chistoedova: U.S.S.R. pat. 771,098; Chem. Abstr. **94**, 175130k (1981).
- [60] Чалова, О. Б. в сб. «Химия и технология кислород-содержащих гетероциклических соединений», Уфа, УНИИ, 1979, с. 36.

- [61] *Hiratai, K., T. Nakai, M. Okawara*: Bull. Chem. Soc. Japan. **46**, 3510 (1973).
- [62] *McElvain, S. M., J. T. Venerable*: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1661 (1950).
- [63] *McElvain, S. M., C. L. Aldridge*: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3993 (1953).
- [64] *McElvain, S. M., R. E. Starn*: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4571 (1955).
- [65] *Лапука, Л. Ф., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Т. А. Рудкевич, Т. К. Киладзе* в сб. «Химия и технология ацеталей», Уфа, УНИ, 1980, с. 78.
- [66] *Meerwein, H.*: Angew. Chem. **67**, 374 (1955).
- [67] *Bodenbenner, K.*: Ann. Chem. **623**, 183 (1959).
- [68] *Winstein, S., R. E. Buckles*: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 613 (1943).
- [69] *Schneider, G., Ö. K. J. Kovács*: Chem. Commun. **1965**, 202.
- [70] *Rüchardt, C., H. Brinkmann*: Chem. Ber. **108**, 3224 (1975).
- [71] *Lemieux, R. U., A. R. Morgan*: Can. J. Chem. **43**, 2199 (1965).
- [72] *Кочетков, Н. К., А. Я. Хсрлин, А. Ф. Бочков*: Докл. АН СССР **161**, 1342 (1965).
- [73] *Kochetkov, N. K., A. J. Khorlin, A. F. Bochkov*: Tetrahedron **23**, 693 (1967).
- [74] *Fletcher, H. G., R. K. Ness*: Amer. Chem. Soc. **77**, 5337 (1955).
- [75] *Бочков, А. Ф., Т. А. Соколовская, Н. К. Кочетков*: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1968**, 1570.
- [76] *Бочков, А. Ф., И. В., Обручников, Н. К. Кочетков*: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1971**, 1282.
- [77] *Hanessian, S., J. Vspoub*: Carbohydr. Res. **44**, C14 (1975).
- [78] *Самитов, Ю. Ю., З. И. Зеликман, Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич*: Хим. гетероцикл. соед. **1977**, 182.
- [79] *Зеликман, З. Е., Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич, Г. Н. Дорофеенко, Л. В. Межерская*: Хим. гетероцикл. соед. **1976**, 169.
- [80] *Meerwein, H., K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunnert, K. Wunderlich*: Ann. Chem. **632**, 38 (1960).
- [81] *Chiang, Y., A. J. Kresge, C. I. Young*: Finn. Chem. Lett. **1978**, 13.
- [82] *Beriger, F. M., S. A. Galton*: J. Org. Chem. **32**, 2630 (1967).
- [83] *Межерская, Л. В.*: Канд. дисс., Ростов-на-Дону, 1973.
- [84] *Blunt, J. W., M. P. Hartshorn, D. N. Kirk*: J. Chem. Soc. **1964**, 1073.
- [85] *Pazdro, K. M., W. Polackowa*: Roczn. Chem. **44**, 1823 (1970).
- [86] *Kabusz, S., W. Tritschler*: Synthesis **1971**, 312.
- [87] *Tritschler, W., S. Kabusz*: Synthesis **1972**, 32.
- [88] *Nakai, T., M. Okawara*: Tetrahedron Lett. **1967**, 3835.
- [89] *McElvain, S. M., M. J. Curry*: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3781 (1948).
- [90] *Gross, H., J. Freitberg, B. Costisella*: Chem. Ber. **101**, 1250 (1968).
- [91] *Hine, J., D. Ricard, R. Perz*: J. Org. Chem. **38**, 110 (1973).
- [92] *Bladon, P., G. C. Forrest*: Chem. Commun. **1966**, 481.
- [93] *Meerwein, H., H. Sönke*: J. Prakt. Chem. **137**, 295 (1933).
- [94] *Meerwein, H., H. Sönke*: Chem. Ber. **64**, 2375 (1931).
- [95] *Meerwein, H., G. Hinze*: Ann. Chem. **484**, 1 (1931).
- [96] *Coffen, D. L.*: Chem. Commun. **1967**, 1089.
- [97] *Broekema, R. J.*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **94**, 209 (1975).
- [98] *Scheeren, J. W., H. J. M. Goossens, A. W. H. Top*: Synthesis **1978**, 283.
- [99] *Чалова, О. Б., Е. А. Кантор, Т. К. Киладзе* в сб. «Химия и технология ацеталей», Уфа, УНИ, 1980, с. 79.
- [100] *Чалова, О. Б., Е. Г. Галкин, Е. М. Вырыпаев, Е. А. Кантор, А. И. Наймушин, А. М. Сыркин, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. Прикл. Хим. **54**, 369 (1981).
- [101] *Eliel, E. L., C. A. Giza*: J. Org. Chem. **33**, 3754 (1968).
- [102] *Nader, F. W., E. L. Eliel*: J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3050 (1970).
- [103] *Лапука, Л. Ф., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Т. К. Киладзе, Д. Л. Рахманкулов*: Хим. гетероцикл. соед. **1981**, 1182.
- [104] *Лапука, Л. Ф., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Т. К. Киладзе, Д. Л. Рахманкулов*: Докл. АН СССР **258**, 116 (1980).
- [105] *Самитов, Ю. Ю., Р. С. Мусавилов, Ф. Х. Каратаева, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов, Н. А. Никифорова*: Ж. Орг. Хим. **14**, 2483 (1978).
- [106] *Зеликман, З. И., Ю. Ю. Самитов, Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич, Б. А. Тертов*: Хим. гетероцикл. соед. **1978**, 1172.
- [107] *Чалова, О. Б., Г. П. Чистоедова* в сб. «Актуальные проблемы нефтехимии», Уфа, НИИНефтехим., 1979, с. 17.
- [108] *Chiang, Y., A. J. Kresge, P. Salomaa, C. I. Young*: J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4494 (1974).
- [109] *Cordes, E. H., H. B. Bull*: Chem. Rev. **74**, 581 (1974).

- [110] Ahmad, M., R. G. Bergstrom, M. J. Cashen, A. J. Kresge, R. A. McClelland, P. F. Powell: J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4827 (1977).
- [111] Ahmad, M., R. G. Bergstrom, M. J. Cashen, Y. Chiang, A. J. Kresge, R. A. McClelland, P. F. Powell: J. Amer. Chem. Soc. **101**, 2669 (1979).
- [112] McClelland, R. A., M. Ahmad, J. Bohonek, S. Gedge: Can. J. Chem. **57**, 1531 (1979).
- [113] McClelland, R. A., S. Gedge, J. Bohonek: J. Org. Chem. **46**, 886 (1981).
- [114] Chiang, Y., A. J. Kresge, C. I. Young: J. Org. Chem. **44**, 619 (1979).
- [115] Bouab, O., G. Lamaty, C. Moreau: J. C. S., Chem. Commun. **1978**, 678.
- [116] Capon, B., A. K. Ghosh: J. Amer. Chem. Soc. **103**, 1765 (1981).
- [117] Gloede, J., L. Haase, H. Gross: Z. Chem. **9**, 201 (1969).
- [118] McClelland, R. A.: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 1844 (1978).
- [119] McClelland, R. A., M. Ahmad: J. Org. Chem. **44**, 1855 (1979).
- [120] Hiratani, K., T. Nakai, M. Okawara: Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 3510 (1973).
- [121] Ellison, R. A., W. D. Woessner, C. C. Williams: J. Org. Chem. **39**, 1430 (1974).
- [122] Smith, R. A. J., G. S. Keng: Tetrahedron Lett. **1978**, 675.
- [123] Бочков, А. Ф., Л. Г. Крецу: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1971**, 2803.
- [124] Garegg, P. J., I. Kvarnström: Acta Chem. Scand. **B30**, 655 (1976).
- [125] Бочков, А. Ф., Я. В. Возный, В. Н. Чернецкий, В. М. Дашунин, А. В. Родионов: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1975**, 420.
- [126] Бочков, А. Ф., И. В. Обручников, Н. К. Кочетков: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1971**, 1291.
- [127] Уварова, Н. И., Н. Ф. Самошина, Г. И. Ошиток, Г. Б. Еляков: Ж. Орг. Хим. **12**, 1431 (1976).
- [128] Бочков, А. Ф., Я. В. Возный, В. М. Калиневич, А. С. Шашков, Н. К. Кочетков: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1975**, 415.
- [129] Бочков, А. Ф., И. В. Обручников, Н. К. Кочетков: Ж. Общ. Хим. **42**, 2766 (1972).
- [130] Бочков, А. Ф., В. И. Бетанелли, Н. К. Кочетков: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1974**, 1379.
- [131] Кочетков, Н. К., А. Я. Хорлин, А. Ф. Бочков: Ж. Общ. Хим. **37**, 338 (1967).
- [132] Magnusson, G.: Carbohydr. Res. **56**, 188 (1977).
- [133] Schneider, Gy.: Tetrahedron Lett. **1966**, 5921.
- [134] Meerwein, H., V. Hederich, H. Morschel, K. Wunderlich: Ann. Chem. **635**, 1 (1960).
- [135] Story, P. R., M. Saunders: J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4876 (1962).
- [136] Ахматдинов, Р. Т., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов в сб. «Химия карбокатионов», Новосибирск, 1979, с. 108.
- [137] Scheeren, J. W., A. P. M. van der Veek, W. Stevens: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 195 (1969).
- [138] Van der Veek, A. P. M.: 2-Acetoxy-1,3-dioxolanes and 2-acetoxy-1,3-benzodioxole, Krips Repro N. V.—Meppel, 1971.
- [139] Hunig, S.: Angew. Chem. **76**, 400 (1964).
- [140] Newman, M. S., D. R. Olson: J. Org. Chem. **38**, 4203 (1973).
- [141] Baganz, H., L. Domaschke: Chem. Ber. **91**, 653 (1958).
- [142] Gross, H., A. Rieche, E. Höft: Chem. Ber. **94**, 544 (1961).
- [143] Yoshiaki, K., M. Kazuhiko, T. Seki, I. Tanaka: Ger. pat. 2,613,875; Chem. Abstr. **86**, 90137c (1977).
- [144] De Priester, W., A. P. M. van der Veek: Tetrahedron Lett. **1969**, 5003.
- [145] Bailey, W. F., A. A. Croteau: Tetrahedron Lett. **22**, 545 (1981).
- [146] Stetter, H., E. Reske: Chem. Ber. **103**, 643 (1970).
- [147] Tanimoto, S., S. Shimojo, R. Oda: Yuki. Gosei Kagaku, Kyokai Shi **26**, 435 (1968); Chem. Abstr. **69**, 77137g (1968).
- [148] Berlin, K. D., B. S. Rathore: Tetrahedron Lett. **1964**, 2547.
- [149] Van der Veek, A. P. M., F. H. Putten: Tetrahedron Lett. **1970**, 3951.
- [150] Eliel, E. L., F. W. Nader: J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3045 (1970).
- [151] Seebach, D.: Angew. Chem. **79**, 468 (1967).
- [152] Smith, R. A. J., A. R. Lal: Aust. J. Chem. **32**, 353 (1979).
- [153] Gröbel, B. T., D. Seebach: Synthesis **1977**, 357.
- [154] Костюкевич, Л. Л. в сб. «Химия и технология ацеталей», Уфа, 1980, с. 106.
- [155] Батырбаев, Н. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **17**, 1539 (1981).
- [156] Beckwith, A. L. J., C. J. Easton: J. Amer. Chem. Soc. **103**, 615 (1981).
- [157] Лапинова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Хим. гетероцикл. соед. **1981**, 701.
- [158] Hartmann, W., H. G. Heine: Tetrahedron Lett. **1979**, 513.

- [159] Дорофеев, Г. Н., Л. В. Межерская, А. Л. Вассерман: Хим. гетероцикл. соед. 1971, 569.
[160] Braun, R. A.: J. Org. Chem. 31, 3828 (1966).
[161] Bailey, W. J.: J. Elastoplast 5, 142 (1973).
[162] Sakai, S., T. Fujinami, S. Sakurai: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 11, 631 (1973).
[163] Fujinami, T., H. Tsuji, S. Sakai: Polym. J. 9, 553 (1977).
[164] Endo, T., W. J. Bailey: Makromol. Chem. 176, 2897 (1975).
[165] Bailey, W. J., T. Endo: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 14, 1735 (1976).
[166] Endo, T., W. J. Bailey: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 13, 2525 (1975).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2-ALKOXY-1,3-DIOXACYCLO- ALKANES AND THEIR HETEROANALOGUES

D. L. Rakhmankulov, M. Bartók, O. B. Chalova,
T. K. Kiladze, E. A. Kantor, Á. Molnár and R. A. Karakhanov

Methods of synthesis of 2-alkoxy-1,3-dioxacycloalkanes and their heteroanalogues from acyclic orthoesters, formamid, acetonitrile, oxiranes, 1,3-dioxacycloalkyl salts and other compounds are given. The directions of fragmentation during mass-spectral analysis as well as stereostructure of 2-alkoxy-1,3-dioxacycloalkanes are discussed. Chemical properties are represented by reactions with water, alcohols, acids, anhydrides, halogenation agents, Grignard compounds, metal hydrides, as well as thermal decomposition, polymerization and homolytic transformations.

CHEMISTRY OF 1.3-BIFUNCTIONAL COMPOUNDS, XXVII* PREPARATION OF 4-N-SUBSTITUTED PIPERAZINYL-1-PROPYL ESTERS

By

K. FELFÖLDI, Á. MOLNÁR, J. APJOK, J. CZOMBOS, F. NOTHEISZ

Department of Organic Chemistry,
Attila József University, 6720 Szeged, Hungary

and E. KÁRPÁTI

Chemical Works of Gedeon Richter Ltd.,
1475 Budapest, P.O.B. 27, Hungary

(Received 12th May, 1982)

As a continuation of the synthesis and pharmacological examination of different aminoalkyl esters [1—6], esters containing the piperazine skeleton have been prepared by various methods. Some of them display coronary dilating and cardiac arrhythmia-inhibitory effects.

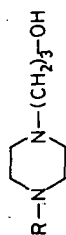
We earlier reported the synthesis and pharmacological properties of various aminoalkyl esters. In a number of cases, appreciable local anaesthetic [1], bronchial spasmolytic [3], coronary dilating [4, 5] and arrhythmia-inhibitory [6] effects were found. Numerous of the various piperaziny-1-alkyl esters exhibit considerable phar-

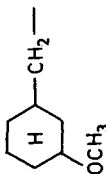
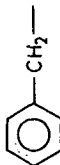
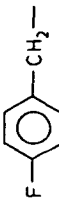
Table I
Pharmacological data of some esters

Compound	Elevation of the fibrillation threshold (%)		
	2 mg/kg	1 mg/kg	0.5 mg/kg
58	—	21.5	13.2
54	—	22.4	—
91	—	30.3	14.2
38	—	27.6	18.9
35	31.1	—	—
118	—	36.4	—
Chinidin	34.5	20.6	—

* Part XXVI: M. Bartók, Á. Molnár, G. Bozóki—Bartók: Acta Chim. Hung. in press.

Table II



No	R	B.p. (°C)	mm Hg	n_D^{20}	M.p. (°C)	R_F	Yield %	Method	Ref.
1	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{—}$	93—95	10	—	—	—	57	B	[12]
2	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$	127—129	1	1.4793	—	—	72	A	—
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{—}$	98—100	3	1.4935	—	0.72	69	B	[13]
4	$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{—}$	148—150	6	—	$\begin{array}{c} 2 \text{ HCl} \\ 209-211 \end{array}$	—	49	B	—
5		—	—	—	—	0.88	—	C	—
6		160—163	1	—	55—56	0.85	77	A	—
7		165—167	4	1.5210	$\begin{array}{c} 2 \text{ HCl} \\ 230-232 \end{array}$	0.82	58	B	—

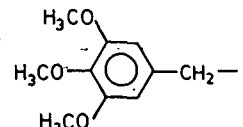
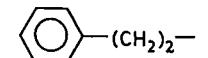
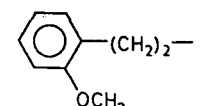
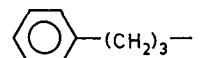
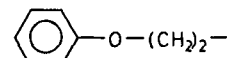
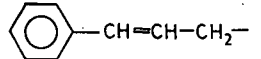
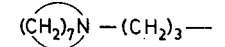
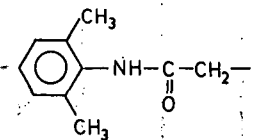
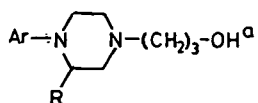

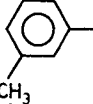
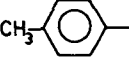
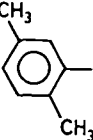
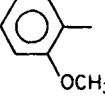
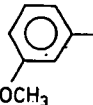
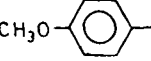
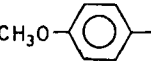

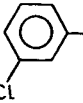
8		—	—	—	—	0.78	—	C	[14]
9		170—172	3	—	—	—	59	C	—
10		—	—	—	62—63	0.89	65	C	—
11		188—190	1	1.5323	—	—	75	C	—
12		185—188	0.5	—	36—37	—	63	C	—
13		165—170	1	1.5540	—	0.65	57	C	—
14		—	—	—	—	0.37	—	C	—
15	C_2H_5OOC-	148—150	2	1.4840	—	0.88	65	A	[15]
16		—	—	—	137—139	0.42	73	A	—

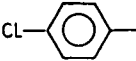
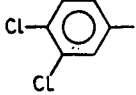
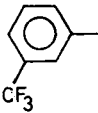

Table III



No	Ar	R	M.p. (°C)	R _F	Yield %	Ref.
17		H	73—74	0.9	77	[16]
18		CH ₃	144—148 ^b	—	68	—
19		CH ₃	158—160 ^b	—	65	—
20		H	58—59	—	52	—
21		H	92—93	0.67	77	[17]
22		H	94—95	—	68	—
23		H	87—89	—	75	[8]
24		CH ₃	69—71	—	48	—
25		H	99—100	—	52	[18]
26		H	84—85	0.87	82	

^a Method A^b Boiling point at 1 mm Hg.

Table III

No	Ar	R	M.p. (°C)	R _F	Yield %	Ref.
27		H	109—110	0.85	75	[8]
28		H	86—88	0.76	82	—
29		H	158—160 ^b	0.85	68	—
30		H	80—81	0.86	75	—

macological effects, *e.g.* central nervous system [7], sedative and hypotensive [8] and tranquilant [9] effects.

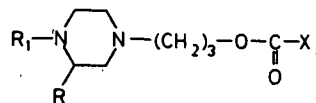
Some of the new compounds we have prepared display good anti-arrhythmic action in anaesthetized cats [10] in comparison with that of quinidine used as reference substance (Table I).

Experimental

The esters were prepared from the corresponding piperazinypropanols and acid chlorides in acetone or benzene; by the addition of HCl dissolved in ethanol, the dihydrochloride salts were then precipitated and subsequently purified by recrystallization from aqueous ethanol (Table IV). Besides the data resulting from microanalytical elemental analysis (C, H and Cl⁻), thin-layer chromatography was used to check the purity.

Of the starting materials, *N*-carbethoxypiperazine, *N*-benzylpiperazine, *N*-butylpiperazine and the *N*-arylpiperazines were products of Aldrich. 3-Chloropropanol, *p*-fluorobenzyl chloride, 3-phenylpropyl bromide, 3-chlorocrotyl chloride, 2-phenylethyl bromide and 3-phenylallyl bromide were products of Fluka. 1-Methoxy-3-chloromethylcyclohexane (b.p.: 95—100 °C/2 mm Hg; n_D^{20} : 1.4682), 3, 4, 5-trimethoxybenzyl chloride, 2-(2-methoxyphenyl)-ethyl chloride (b.p.: 74—76 °C/7 mm Hg; n_D^{20} : 1.5345) and 2-phenoxyethyl chloride (b.p.: 68—70 °C/6 mm Hg; n_D^{20} : 1.5342) were prepared with SOCl₂ from the alcohols, synthesized by LiAlH₄ reduction of the esters of the corresponding carboxylic acids (Fluka products), and were purified by distillation. 3-Heptamethyleniminopropyl chloride was prepared as in [2]. Some of the carboxylic acid chlorides were Fluka products; the others were prepared from the corresponding carboxylic acids with SOCl₂ or oxalyl chloride and were purified by distillation.

Table IV



No	R ₁	R ₂	X	Formula	Derivative M.p. (°C)
31	i-C ₃ H ₇ -	H		C ₁₈ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 228—229
32	n-C ₄ H ₉ -	H		C ₁₉ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 215—217
33	n-C ₄ H ₉ -	H		C ₁₈ H ₂₉ Cl ₂ FN ₂ O ₂	2 HCl 224—226
34	n-C ₄ H ₉ -	H		C ₂₅ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 188—190
35	n-C ₄ H ₉ -	H		C ₂₇ H ₃₆ J ₂ N ₂ O ₃	2 CH ₃ I 193—195
36	CH ₂ =CH-CH ₂ -	H		C ₁₇ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 189—191

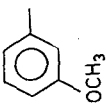
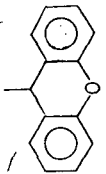
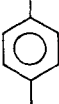
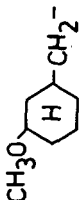
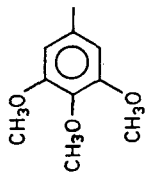
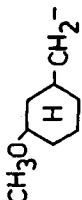
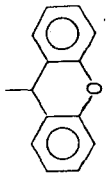
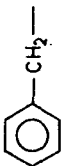
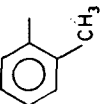
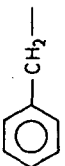
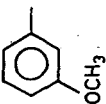
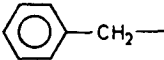
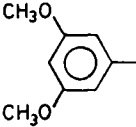
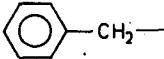
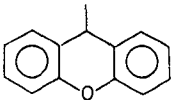
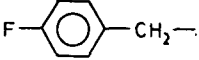
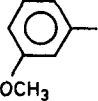
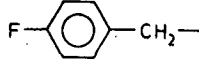
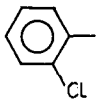
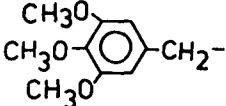
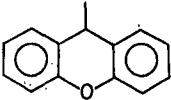
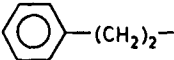
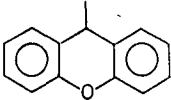
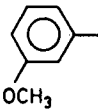
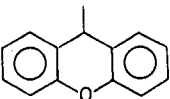
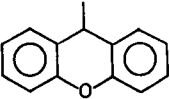

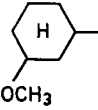

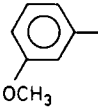

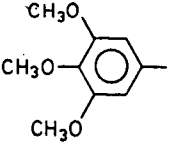
37	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	H		$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$	2 HCl 189—190
38	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	H		$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$	2 HCl 209—210
39	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-$	H		$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{O}_2$	2 HCl 185—187
40		H		$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$	2 HCl 189—191
41		H		$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$	2 HCl 186—188
42		H		$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$	2 HCl 196—199
43		H		$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$	2 HCl 158—159

Table IV

No	R ₁	R ₂	X	Formula	Derivative M.p. (°C)
44		H		C ₂₃ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O ₄	2 HCl 219—221
45		H		C ₂₆ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 204—206
46		H		C ₂₂ H ₂₉ Cl ₂ FN ₂ O ₃	2 HCl 220—221
47		H		C ₂₁ H ₂₆ Cl ₃ FN ₂ O ₂	2 HCl 229—231
48		H		C ₃₁ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₆	2 HCl 196—198
49		H		C ₂₉ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 193—194

50		H		$C_{28}H_{38}Cl_2N_2O_6$	2 HCl 182—183
51		H		$C_{28}H_{38}Cl_2N_2O_6$	2 HCl 192—193
52		H		$C_{30}H_{38}Cl_2N_2O_3$	2 HCl 176—178
53		H		$C_{28}H_{38}Cl_2N_2O_6$	2 HCl 187—189
54		H		$C_{28}H_{38}Cl_2N_2O_4$	2 HCl 181—182
55		H		$C_{31}H_{46}Cl_2N_2O_3$	2 HCl.H2O 205—206
56		H		$C_{17}H_{25}ClN_2O_4$	HCl 145—148

Table IV

No	R ₁	R ₂	X	Formula	Derivative M.p. (°C)
57	C ₂ H ₅ OOC—	H		C ₁₈ H ₂₇ ClN ₂ O ₅	HCl 162—164
58	C ₂ H ₅ OOC—	H		C ₂₄ H ₂₉ ClN ₂ O ₅	HCl 144—145
59	C ₂ H ₅ OOC—	H		C ₂₅ H ₃₁ N ₂ O ₅	CH ₃ I decomp.
60	 —CH=CH—CH ₂ —	H		C ₃₄ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 179—181
61	 —CH=CH—CH ₂ —	H		C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 200—201
62	 —CH=CH—CH ₂ —	H		C ₂₆ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₅	2 HCl 215—217


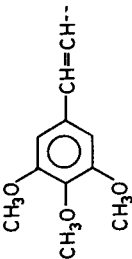

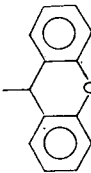
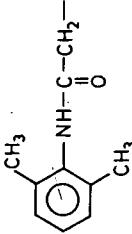

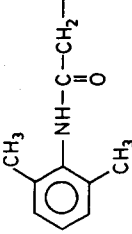
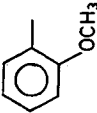
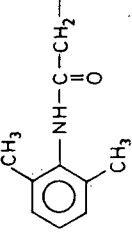
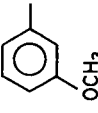
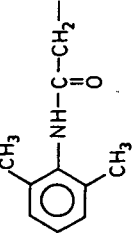
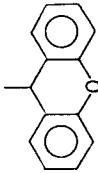

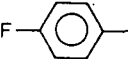

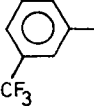

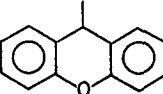

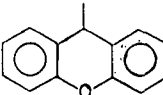



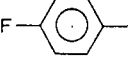

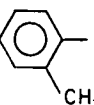
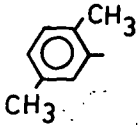

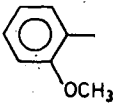
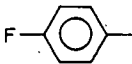
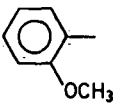
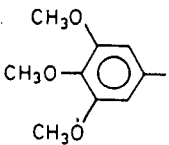
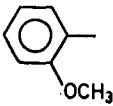
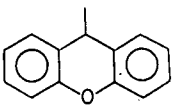
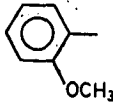

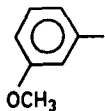

63		H		$C_{28}H_{38}Cl_2N_2O_5$	2 HCl 197—199
64		H		$C_{30}H_{34}Cl_2N_2O_3$	2 HCl 190—192
65		H		$C_{24}H_{32}Cl_2N_2O_3$	2 HCl 208—209
66		H		$C_{26}H_{34}Cl_2N_2O_4$	2 HCl 205—208
67		H		$C_{28}H_{36}Cl_2N_2O_4$	2 HCl 176—178
68		H		$C_{31}H_{37}Cl_2N_2O_4$	2 HCl 187—189

Table IV

No	R ₁	R ₂	X	Formula	Derivative M.p. (°C)
69		H		$C_{20}H_{25}Cl_2FN_2O_3$	2 HCl 196—198
70		H		$C_{21}H_{25}Cl_2F_3N_2O_3$	2 HCl 178—180
71		H		$C_{27}H_{30}Cl_2N_2O_3$	2 HCl 152—153
72		H		$C_{28}H_{31}JN_2O_3$	CH ₃ I 169—170
73		H		$C_{19}H_{24}Cl_2N_2O_3$	2 HCl 166—167
74		CH ₃		$C_{22}H_{29}Cl_2FN_2O_3$	2 HCl 188—190
75		CH ₃		$C_{23}H_{32}Cl_2N_2O_3$	2 HCl 166—168

76		CH ₃		C ₂₃ H ₃₀ Cl ₃ N ₂ O ₅	2 HCl 139—140
77		CH ₃		C ₂₃ H ₂₉ Cl ₃ N ₂ O ₃	2 HCl 167—168
78		CH ₃		C ₂₃ H ₃₂ Cl ₃ N ₂ O ₃	2 HCl 148—149
79		CH ₃		C ₂₃ H ₃₄ Cl ₃ N ₂ O ₃	2 HCl 168—170
80		H		C ₂₃ H ₃₃ Cl ₃ N ₂ O ₃	2 HCl 211—212
81		H		C ₂₃ H ₂₉ Cl ₃ F ₃ N ₂ O ₃	2 HCl 205
82		H		C ₂₃ H ₃₄ Cl ₃ N ₂ O ₃	2 HCl 209—210

Table IV

No	R ₂	R ₁	X	Formula	Derivative M.p. (°C)
83		H		C ₂₀ H ₂₇ ClN ₂ O ₃	HCl 210—211
84		H		C ₂₁ H ₂₇ Cl ₂ FN ₂ O ₃	2 HCl 181
85		H		C ₂₄ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₆	2 HCl 167
86		H		C ₂₈ H ₃₂ ClN ₂ O ₄	HCl 193—195
87		H		C ₁₉ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₄	2 HCl 165—166
88		H		C ₂₁ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 167—168

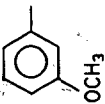
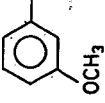
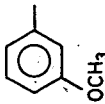
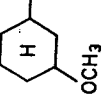
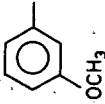
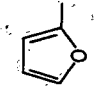



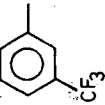

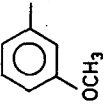

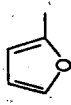

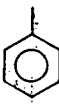
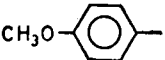
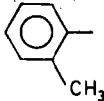
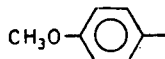
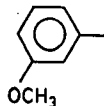

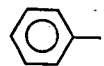

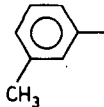

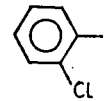
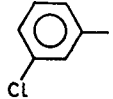
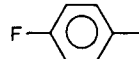
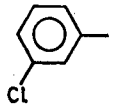
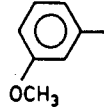
89		H		$C_{22}H_{30}Cl_2N_2O_4$	2 HCl 176—177
90		H		$C_{22}H_{30}Cl_2N_2O_4$	HCl 178—179
91		H		$C_{19}H_{26}Cl_2N_2O_4$	2 HCl 180—181
92		H		$C_{21}H_{27}Cl_3N_2O_3$	2 HCl 161—163
93		H		$C_{22}H_{27}Cl_2F_3N_2O_3$	2 HCl 171—173
94		H		$C_{22}H_{30}Cl_2N_2O_4$	2 HCl 171—173
95		H		$C_{19}H_{26}Cl_2N_2O_4$	2 HCl 162—163
96		CH ₃		$C_{22}H_{30}Cl_2N_2O_3$	2 HCl 172—174

Table IV

No	R ₁	R ₂	X	Formula	Derivative M.p. (°C)
97		CH ₃		C ₂₃ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O ₃	2 HCl 168—169
98		CH ₃		C ₂₃ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O ₄	2 HCl 151—152
99		H		C ₂₀ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₂	HCl 179—180
100		H		C ₂₁ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₂	HCl 193—194
101		H		C ₂₀ H ₂₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	HCl 193—194
102		H		C ₂₀ H ₂₄ Cl ₃ FN ₂ O ₂	2 HCl 187—188
103		H		C ₂₁ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₃	HCl.H ₂ O 172—173

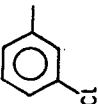
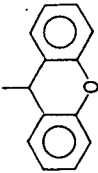
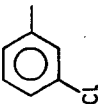

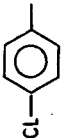
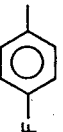
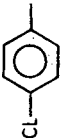
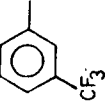
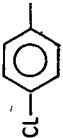

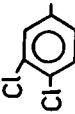

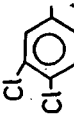
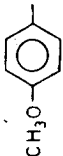
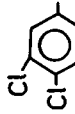
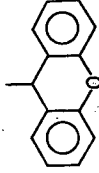
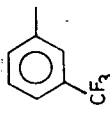
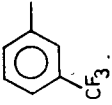
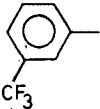
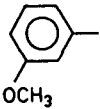
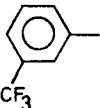
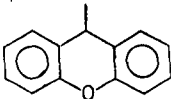
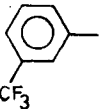


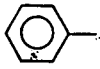

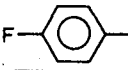

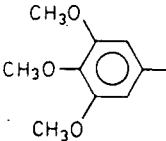

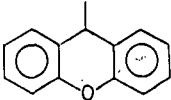
104		H		$C_{27}H_{28}Cl_2N_2O_3$	HCl.H ₂ O 161
105		H		$C_{18}H_{23}Cl_2N_2O_3$	2 HCl 170—171
106		H		$C_{20}H_{24}Cl_2FN_2O_3$	2 HCl 173
107		H		$C_{21}H_{23}Cl_2F_3N_2O_3$	HCl.H ₂ O 154—155
108		H		$C_{18}H_{22}Cl_2N_2O_3$	HCl.H ₂ O 149—150
109		H		$C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_2$	HCl.H ₂ O 205—207
110		H		$C_{21}H_{25}Cl_2N_2O_3$	HCl 170—171
111		H		$C_{27}H_{28}Cl_2N_2O_3$	HCl.H ₂ O 179
112		H		$C_{21}H_{24}Cl_2F_3N_2O_3$	2 HCl 169—171

Table IV

No	R ₁	R ₂	X	Formula	Derivative M.p. (°C)
113		H		$C_{22}H_{27}Cl_2F_3N_3O_3$	2 HCl 159—161
114		H		$C_{28}H_{29}Cl_2F_3N_3O_3$	2 HCl 124—126
115		H		$C_{19}H_{23}Cl_2F_3N_3O_3$	2 HCl 167—168
116		H		$C_{19}H_{25}Cl_2N_3O_2$	2 HCl 197—199
117		H		$C_{19}H_{24}Cl_2FN_3O_2$	2 HCl 188—190
118		H		$C_{22}H_{31}Cl_2N_3O_5$	2 HCl 199—201
119		H		$C_{26}H_{29}Cl_2N_3O_3$	2 HCl 168—171

The piperazinypropyl alcohols (Tables II—III) were prepared in one or other of the following three methods (Methods A, B and C). In three cases (5, 8 and 14) the resulting aminoalcohol was not purified, because of the small amount of material; instead, the crude reaction product was reacted with the acid chloride.

The thin-layer chromatographic examinations were performed on a Kieselgel (Merck) layer 0.5 mm in thickness; the running mixture was 5% NH_4OH — ethanol, and the developer was the Dragendorff reagent.

Method A

A mixture of 0.15 mole *N*-substituted-piperazine, 15.5 g (0.16 mole) 3-chloropropanol and 20 g anhydrous, well-powdered K_2CO_3 was boiled for 20—25 hr with stirring in 120 ml ethanol. 100 ml ether was added to the cooled reaction mixture, the precipitated inorganic salt was filtered off, the filtrate was evaporated to dryness, and the residue was distilled or recrystallized from a benzene — petroleum ether mixture.

Method B

A mixture of 32 g (0.2 mole) *N*-carbethoxypiperazine, 0.22 mole halogen compound and 25 g anhydrous K_2CO_3 was boiled for 30 hr with stirring in 150 ml ethanol. The inorganic salt was filtered off the cooled reaction mixture, the filtrate was evaporated to dryness, and the residue was boiled with 60 ml conc. HCl for 24 hr [19]; after renewed evaporation to dryness, the residue was triturated in ethanol, and the mixture was filtered. The crystalline *N*-substituted-piperazine dihydrochloride was dissolved in water, and concentrated NaOH solution was added to liberate the free base, which was extracted with ether. The solution in ether was dried and evaporated to dryness, and the resulting crude substituted piperazine was reacted with 3-chloropropanol as in Method A.

Method C

N-(3-Hydroxypropyl)-piperazine was prepared as in [11]. From this the aminoalcohols were obtained by Method A with the use of the corresponding halogen compound; the aminoalcohols were purified by distillation or by recrystallization.

Acknowledgements

The authors express their thanks to Katalin Nagy and to Gizella Koródi for their assistance in the syntheses.

References

- [1] Felföldi, K., Á. Molnár, M. Bartók: *Acta Chim. (Budapest)* **90**, 75 (1976).
- [2] Felföldi, K., Á. Molnár, M. Bartók: *Acta Chim. (Budapest)* **91**, 333 (1976).
- [3] Felföldi, K., M. Laszlavik, M. Bartók, E. Kárpáti: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **26**, 163 (1980).
- [4] Felföldi, K., M. Laszlavik, M. Bartók, E. Kárpáti: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **26**, 171 (1980).
- [5] Felföldi, K., Á. Molnár, M. Bartók, R. A. Karakhanov: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **26**, 177 (1980).
- [6] Notheisz, F., K. Felföldi, M. Bartók, E. Kárpáti: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **26**, 185 (1980).
- [7] Ratouis, R., G. Combes: *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 576.
- [8] Hayao, S., R. N. Schut, W. G. Strycker: *J. Med. Chem.* **6**, 133 (1963).
- [9] Morreu, H. G.: Belg. pat. 557,030 (1958), C. A. **53**, 16170b (1953).
- [10] Szekeres, L., J. Papp: *British J. Pharmacol.* **17**, 167 (1964).
- [11] McElvain, S. M., W. Bannister: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1126 (1954).
- [12] Hromatka, O., J. Grass, F. Sauter: *Monatsh.* **87**, 701 (1956).
- [13] Sherlock, M. H.: U.S. Pat. 2,899,431 (1959); C. A. **54**, 587h (1959).
- [14] Morreu, H. G.: Belg. Pat. 560,330 (1958); C. A. **53**, 16168i (1958).
- [15] Barrett, P. A., A. G. Caldwell, L. P. Walls: *J. Chem. Soc.* **1961**, 2404.
- [16] Brit. Pat. 889,223 (1962); C. A. **57**, 13777h (1962).
- [17] Parcell, R. F.: U. S. Pat. 2,922,788 (1960); C. A. **54**, 9966g (1960).
- [18] Parcell, R. F.: U. S. Pat. 2,833,770 (1958); C. A. **52**, 15601a (1958).
- [19] Stewart, H. W., R. J. Turner: *J. Org. Chem.* **13**, 134 (1948).

ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, XXVII
 СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 4-N-ЗАМЕЩЕННЫХ
 ПИПЕРАЗИНИЛ-1-ПРОПАНОЛОВ

К. Фелфельди, А. Молнар, Й. Анйок, Й. Цомбош, Ф. Нотейс и Э. Карпати

В продолжение исследований в области синтеза и изучения фармакологического действия сложных эфиров разных аминокислот [1—6], синтезированы разными методами сложные эфиры, имеющие пиперазиновое кольцо. Некоторые соединения обладают венозным вазодилаторным и антиаритмическим действием.

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА БЕРИЛЛИЯ И КАЛИЕВЫХ МЫЛ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, I.

Выделение продуктов и ИК-спектры

Л. Д. СКРЫЛЕВ, Л. А. СИНЬКОВА, И. И. СЕЙФУЛЛИНА,

Кафедра физической химии университета им. И. И. Мечникова, Одесса

И. А. АНДОР

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 2 ноября 1981 г.)

Изучено взаимодействие водных растворов хлорида бериллия и калиевых мыл лауриновой, тридекановой и миристиновой кислот при разных рН среды. Образовавшиеся осадки выделены способами флотации и центрифугирования. Описаны основные свойства продуктов, изученные методами инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа.

Насыщенные жирные кислоты и их калиевые мыла широко используются в качестве экстракционных реагентов [1] и флотационных собирателей [2, 3] при концентрировании редких и рассеянных элементов. Однако, сведения о продуктах взаимодействия их с ионами редких и рассеянных элементов крайне малочисленны и противоречивы [4, 5]. Это в значительной степени затрудняет целенаправленный выбор экстракционных реагентов и флотационных собирателей.

Ниже изложены результаты ИК-спектроскопических, рентгенографических и термогравиметрических исследований продуктов, образующихся при взаимодействии разбавленных водных растворов хлорида бериллия и калиевых мыл лауриновой, тридекановой и миристиновой кислот, взятых в количествах, стехиометрически необходимых для образования средних солей бериллия состава $\text{Be}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$, где $n=10, 11$ и 12 .

Объекты и методы исследования

Для приготовления водного (0.2%-ного) раствора хлорида бериллия (BeCl_2) использовали реактив «химически чистый». Водные растворы (0,015—0,470%-ные) лауринового, тридеканового и миристинового мыл получали путем нейтрализации (при нагревании) соответствующих жирных кислот водным раствором гидроксида калия (KOH) [6]. После получения, растворы мыл подщелачивали.

лачивали (для предотвращения гидролиза) до $\text{pH}=11.6$. Концентрация мыл в растворах была ниже их критической концентрации мицеллообразования [7]. Взаимодействие растворов BeCl_2 и калиевых мыл жирных кислот протекало быстро и сопровождалось образованием высокодисперсных осадков. Осадки отделяли от растворов центрифугированием или флотацией [8] и сушили на воздухе при комнатных температурах до постоянной массы.

Центрифугирование растворов проводили на лабораторной центрифуге ЦЛС-3 при скорости вращения ротора $65\text{--}85 \text{ rev s}^{-1}$. Флотацию осадков осуществляли в камере импеллерной флотационной машины 136 В-ФЛ Ленинградского опытного завода «Механобр» емкостью 1 dm^3 . Требуемые значения pH растворов BeCl_2 устанавливали, после прибавления к ним растворов калиевых мыл, с помощью 0.1 mol dm^{-3} соляной кислоты (HCl) и KOH . Контроль за значением pH растворов осуществляли посредством pH -метра марки pH-340 со стеклянным электродом.

ИК-спектры таблетированных с KBr осадков получали на установках Perkin Elmer и Unicam SP—1000 в области $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Интерпретацию спектров проводили в соответствии с известными корреляциями [9—12] и на основании сравнения ИК-спектров осадков, калиевых мыл и жирных кислот. Рентгеновские дифрактограммы осадков снимали на установке УРС—50 ИМ с применением железного анода, идентификацию найденных характерных межплоскостных расстояний проводили по картотеке ASTM [13]. Термогравиметрический анализ осадков проводили на дериватографе MOM G—425 в платиновом тигле в интервале температур $298\text{--}873 \text{ K}$, в статической атмосфере воздуха. Скорость нагрева образцов составляла 0.17 K s^{-1} . Эталонном служил свежепрокаленный оксид алюминия.

Исследованиям подвергались осадки образовавшиеся при обработке калиевыми мылами жирных кислот растворов BeCl_2 с значениями pH водной среды равными 2.0, 4.5, 6.0 и 11.2.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что в ИК-спектрах осадков, выделенных из растворов с значением $\text{pH}=2$ (рис. 1) имеются только полосы характерные для насыщенных алифатических кислот в твердом состоянии. Наиболее интенсивная острая полоса, соответствующая валентным колебаниям карбоксильной группы, при 1700 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$); широкая средней интенсивности диффузная полоса, соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям гидроксильных групп в ассоциированных димерных карбоксильных циклах кислот, при 940 cm^{-1} (νOH) и гибридные полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям ($\nu\text{C—O}$ и βOH) при 2680, 1410 и 1310 cm^{-1} . Кроме перечисленных полос в спектрах наблюдаются еще полосы характерные для колебаний связей C—H (νCH) в области $2960\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$; характерные для деформационных колебаний метильных и метиленовых групп в области $1470\text{--}1360$ и 720 cm^{-1} , и полосы соответствующие колебаниям достаточно длинных углеводородных цепей в твердом состоянии около 1100 cm^{-1} и в области $1350\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$. В этой последней, так называемой области «прогрессии по-

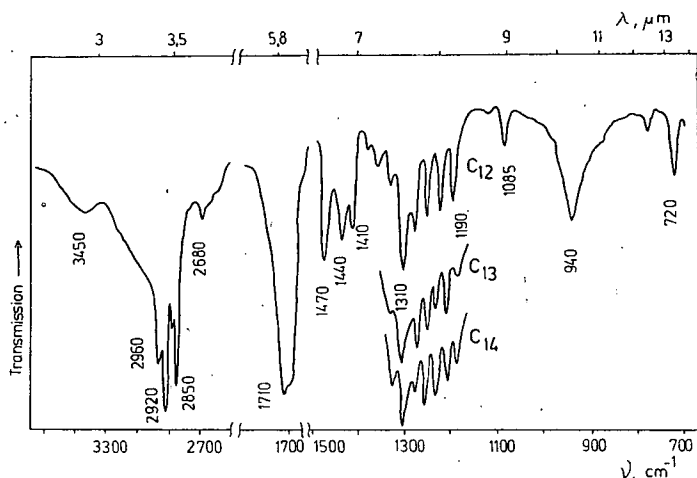


Рис. 1. ИК-спектры осадков, полученных при взаимодействии BeCl_2 с водными растворами калиевых мыл жирных кислот: лауриновой — C_{12} , тридекановой — C_{13} и миристиновой — C_{14} , при $\text{pH}=2.0$

лос» [14], для всех исследуемых осадков, полученных при $\text{pH}=2.0$ четко проявляются приблизительно эквидистантные полосы в количестве, соответствующем правилу Джонса [15] (см. рис. 1).

Вышеприведенные данные дают основание полагать, что осадки, выделенные из растворов с значением $\text{pH}=2.0$, представляют собой свободную жирную кислоту. Последнее хорошо согласуется с данными рентгеновской дифракции показавших, что осадок, образовавшийся, например, с применением KLG характеризуется межплоскостными расстояниями 138, 410 и 370 nm, т.е. представляет собой α -форму лауриновой кислоты (HLG) [13].

В ИК-спектрах осадков, образующихся при взаимодействии растворов лаурата, тридеканата и миристана калия с растворами BeCl_2 при $\text{pH}=4.5$ (рис. 2 и 3) наблюдается ряд новых полос. Спектры для всех осадков идентичны, различие наблюдается, аналогично спектрам кислот, только в области «прогрессии полос», поэтому на рис. 2 и 3 представлен для примера лишь один спектр осадков и для сравнения приведены спектры кристаллического KLG и порошка гидроксида бериллия ($\text{Be}(\text{OH})_2$).

Из рис. 2 видно, что в области длин волн от 7 до 16 μm по сравнению со спектром KLG , (кривая 1) спектр осадка полученного при $\text{pH}=4.5$ (кривая 2) обладает двумя сильными достаточно острыми полосами, находящимися при 950 и 810 cm^{-1} . Аналогично, на рис. 3 в спектре осадка (кривая 2) имеются острые полосы при 3620, 1710 cm^{-1} и диффузная слабая при 2680 cm^{-1} . Принимая во внимание спектр $\text{Be}(\text{OH})_2$ (кривые 3 рис. 2 и 3), содержащего некоторое количество связанной воды (полоса в области 1630 cm^{-1}) можно сделать следующее отнесение характеристических полос. Острая средней интенсивности полоса при 3620 cm^{-1} соответствует валентному колебанию (νOH) гидроксила связанного с металлом (11). Наличие полос при 2680, 1710, 1415, 1310 и 950 cm^{-1}

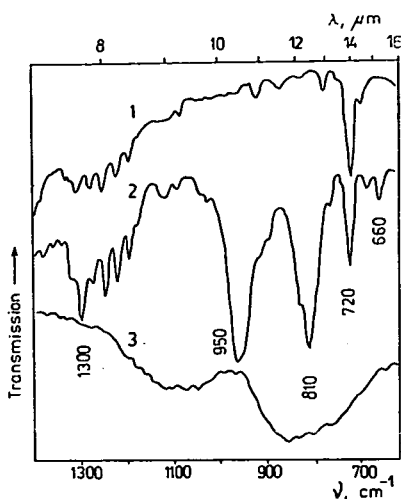


Рис. 2. ИК-спектры в интервале длин волн от 7.1 до 16 μm : KLG — 1, осадка полученного при $\text{pH}=4.5$ — 2 и $\text{Be}(\text{OH})_2$ — 3

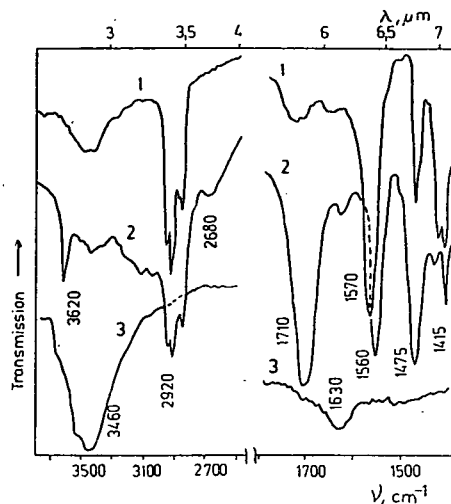


Рис. 3. ИК-спектры в интервале длин волн от 2.6 до 4 μm и 5.9 до 7.1 μm : KLG — 1, осадка полученного при $\text{pH}=4.5$ — 2 и $\text{Be}(\text{OH})_2$ — 3

свидетельствуют о присутствии карбоновой кислоты. Однако, необходимо отметить, что полоса, соответствующая γOH димеров карбоновых кислот, имеет некоторый сдвиг в коротковолновую сторону на 10 cm^{-1} и вид полосы несколько отличается от обычного, т.е. интенсивность ее больше, а диффузность меньше.

Острая очень интенсивная полоса при 1560 cm^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$). Симметричные валентные колебания карбоксилатной группы ($\nu_s\text{CO}_2^-$) идентифицировать затруднительно. В этой области спектра накладываются друг на друга разные характеристические полосы. В связи с этим, острую средней интенсивности полосу при 1415 cm^{-1} можно отнести как к деформационным колебаниям гидроксила (βOH), с которым сочетаются валентные колебания связи C—O в карбоксильной группе кислот ($\nu\text{C—O(H)}$), так и к симметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы. С другой стороны, полоса при 1475 cm^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям метильных групп ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), в значительной мере уширена и интенсивность ее достигает интенсивности полосы $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$. Это обстоятельство позволяет предположить, что полоса, находящаяся при 1475 cm^{-1} , является гибридной полосой $\nu_s\text{CO}_2^-$ и $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$. Интенсивная полоса при 810 cm^{-1} вполне надежно может быть отнесена к валентному колебанию связи металл — кислород ($\nu\text{Be—O(H)}$).

В соответствии с вышеизложенным можно прийти к заключению, что осадки, образующиеся при взаимодействии BeCl_2 с растворами лаурата, тридеканата и миристата калия при $\text{pH}=4.5$, состоят из основной бериллиевой соли соответствующей жирной кислоты $\text{Be}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]$ и свободной жирной кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$.

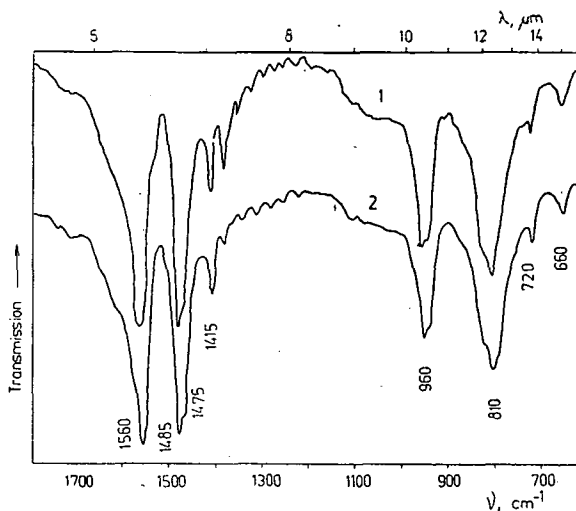


Рис. 4. ИК-спектры в интервале длин волн от 5.6 до 16 μm осадков полученных при: рН=6.0 — 1 и рН=11.2 — 2

ИК-спектры осадков полученных при рН=6.0 и 11.2 (рис. 4, кривая 1 и 2) весьма схожи между собой, но значительно отличаются от спектра осадка, полученного при рН=4.5. В спектрах осадков, полученных при более высоких рН среды, отсутствуют полосы характерные для неионизированных карбоксильных групп жирных кислот при 2680, 1710 и 1310 cm^{-1} , т.е. в осадке нет карбоновой кислоты. Из числа характерных для карбоновых кислот частот, в спектрах наблюдается гибридная полоса колебаний $\beta\text{OH} + \nu\text{C}=\text{O}$ при 1415 cm^{-1} , однако, вторая гибридная полоса, характерная для кислот $\nu\text{C}=\text{O} + \beta\text{OH}$, найденная нами для НЛг при 1310 cm^{-1} , в интенсивности которой преобладающую роль играет $\nu\text{C}=\text{O}$ [12] не обнаруживается. Это указывает на отсутствие такого типа сочетания связей в осадках. В спектрах осадков, полученных при рН=6.0 и 11.2 сохраняется также полоса γOH (волновое число которого вследствие ограничений накладываемых водородной-связью в димерах кислот увеличивается до значений достигающих 940 cm^{-1}). Однако, как мы уже отмечали при рассмотрении спектра осадка полученного при рН=4.5, максимум полосы несколько сдвигается в коротковолновую сторону (до 950 cm^{-1}), и вид полосы также изменяется. Эта тенденция сохраняется при переходе и спектрам осадков, полученных при более высоких рН. Вышеприведенные данные позволяют предположить, что в основных бериллиевых солях карбоновых кислот водород гидроксильной группы образует водородную связь с кислородами карбоксилата. В кристаллической структуре солей, ограничения накладываемые на колебания γOH , могут оказаться более сильными, чем в кислотах, что приводит к повышению частоты колебаний до 960 cm^{-1} и обострению пика полосы поглощения.

В спектрах осадков, полученных при рН=6.0 и 11.2, четко проявляются полосы, характерные для колебаний νOH при 3620 cm^{-1} и $\nu\text{Be}-\text{O}(\text{H})$ при

810 см^{-1} . В области 1360—1200 см^{-1} эквидистантные полосы, соответствующие С—С скелетным и $\gamma_5\text{CH}_2$ колебаниям алифатических цепей в кристаллическом состоянии, в спектрах осадков очень слабо выражены, что вместе с малой интенсивностью полосы при 720 см^{-1} ($\beta_{as}\text{CH}_2$) может свидетельствовать о низкой степени кристалличности исследованных образцов.

Максимум полосы, соответствующей колебаниям $\nu_{as}\text{CO}_2^-$ остается без изменений при 1560 см^{-1} . Заслуживает внимания то обстоятельство, что предположенная на основании рис. 3 сложность полосы при 1475 см^{-1} становится явной в спектрах осадков полученных при $\text{pH}=6.0$ и 11.2 (рис. 4), при этом происходит смещение максимума до 1485 см^{-1} , который может быть отнесен к колебаниям $\nu_3\text{CO}_2^-$ и появляется плечо при 1470 см^{-1} , соответствующее колебаниям $\delta_{as}\text{CH}_3$.

Из анализа спектров осадков следует, что образцы полученные при $\text{pH}=6.0$ и 11.2 спектроскопически идентичны, не содержат свободной карбоновой кислоты и представляют собой основную соль бериллия состава $\text{Be}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]$. Однако, рентгено-дифрактограммы у названных образцов несколько отличаются. Для осадка, полученного при $\text{pH}=6.0$, характерные межплоскостные расстояния найдены равными 141, 94.0, 46.8 и 35.2 нм, а для осадка, полученного при $\text{pH}=11.2$ —140, 94.5, 46.4 и 35.0 нм. Это различие и данные, полученные по изучению электромиграции ионов, дают определенное основание предположить, что осадок, полученный при $\text{pH}=11.2$, представляет собой комплексную соль типа $\text{K}_{4-(l+m)}\text{Be}(\text{OH})_l[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_m$. Такая соль, однако, должна была бы иметь полосу $\nu_{as}\text{CO}_2^-$ при несколько меньших длинах волн, чем найденные нами [16]. Обнаруживающаяся в полученных нами спектрах уширение и появление диффузности полосы при 1560 см^{-1} в сторону меньших длин волн (рис. 4), не является достаточным основанием для принятия предположения об образовании комплексной соли.

Проведение термического анализа в условиях воздушно-термической деструкции показало, что все четыре образца устойчивы примерно до 483 К, затем экзотермическим эффектом начинается потеря массы образца. Остальные термические показатели у разных образцов различны. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице.

Из данных таблицы следует, что все четыре осадка отличаются друг от друга по составу и подтверждают выводы сделанные на основании анализа спектров исследуемых образцов. В осадках, полученных при $\text{pH}=2.0$ и 4.5, эндотермический максимум, наблюдающийся при 317 К без какой-либо потери

Таблица
Данные дифференциальной термогравиметрии

Образец получен. при pH	Эндотерм. максимум Т _{плав.} /К	Экзотерм. максимум Т/К	Эндотерм. максимум Т/К
2,0	317	513	543
4,5	317	513	573
6,0	—	553	613
11,2	—	573	633

массы, соответствует температуре плавления HLg . В соответствии с содержащейся свободной кислотой в этих образцах, при одинаковых температурах (513 K) начинается окислительная деструкция с одновременно происходящим испарением HLg (543 K). Разложение основной соли бериллия имеет более высокую температуру (573 K).

В осадках, полученных при $\text{pH}=6.0$ и 11.2 не содержится свободной HLg в заметных количествах. Температуры экзотермического и эндотермического максимумов соответственно увеличиваются. Эти данные, показывая различие между составом осадков, однако, не позволяют окончательно решить вопрос о более точном составе и строении образца полученного при $\text{pH}=11.2$.

Литература

- [1] Золотов, Ю. А., Н. М. Кузьмин: Экстракционное концентрирование, «Химия», Москва, 1971.
- [2] Себба, Ф.: Ионная флотация, «Металлургия», Москва, 1965.
- [3] Кузькин, С. Ф., А. М. Гольман: Флотация ионов и молекул, «Недра», Москва, 1971.
- [4] Тютюнников, Б. Н.: Химия жиров, «Пищевая пром», Москва, 1974.
- [5] Виноградов, Г. В.: Успехи хим., 20, 533 (1951).
- [6] Маркина, З. Н., Н. Н. Цикурина, Н. З. Костова, П. А. Ребиндер: Коллоидн. ж., 26, 76 (1964).
- [7] Шинода, К.: Коллоидные поверхностно-активные вещества, «Мир», Москва, 1966.
- [8] Скрылев, Л. Д., Л. А. Дашук, Ю. Ф. Синьков: Изв. вузов, Цветная металлургия, 1976, №6, ст. 8.
- [9] Накамото, К.: Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», Москва, 1966.
- [10] Шевченко, Л. Л.: Успехи хим., 32, 457 (1963).
- [11] Беллами, Л.: Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», Москва, 1971.
- [12] Holly, S., P. Sohár: Infravörös spektroszkópia (Инфракрасная спектроскопия), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.
- [13] Картотека ASTM, карт. №3-0253.
- [14] Brown, J. K., N. Sheppard: Trans. Faraday Soc., 50, 535 (1954).
- [15] Jones, R. N., A. F. McKay, R. G. Sinclair: J. Amer. Chem. Soc., 74, 2575 (1959).
- [16] Schmelz, M. J., I. Nakagawa, S. Mizushima, J. V. Quagliano: J. Amer. Chem. Soc., 81, 287 (1959).

PRODUCTS OF THE REACTIONS BETWEEN BeCl_2 AND POTASSIUM SALTS OF SATURATED FATTY ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONS, I.

Separation of products and their I.R. spectra

L. D. Skrylev, L. A. Shinkova, I. I. Seifullina, J. A. Andor

The products of the reactions between BeCl_2 and the potassium salts of lauric, tridecanoic and myristic acids in aqueous solutions of various pH were investigated. The resulting precipitates were separated by flotation and centrifugation. The basic properties of the products were examined by I.R. spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis.



ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА БЕРИЛЛИЯ И КАЛИЕВЫХ МЫЛ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, II.

Состав и термические свойства продуктов

И. А. АНДОР, И. ДРЕВЕНИ, О. БЕРКЕШИ,

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

Л. Д. СКРЫЛЕВ

Кафедра физической химии университета им. И. И. Мечникова, Одесса

(Поступило в редакцию 15 апреля 1982 г.)

Дифференциально-термическим, термо-гравиметрическим и атомно-абсорбционным методами анализа, а также инфракрасной спектроскопией изучены продукты взаимодействия водных растворов хлорида бериллия и калиевого мыла лауриновой кислоты. Показано, что образующиеся продукты имеют состав $\text{Be}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]$ и, в зависимости от pH среды, при взаимодействии исходных растворов, содержат различные количества примесей лауриновой кислоты и ее калиевого мыла.

Сведения о составе, термических свойств и структуре продуктов взаимодействия водных растворов солей различных элементов с мылами щелочных металлов весьма важны при экстракционном и флотационном их выделении и дальнейшей переработке этих продуктов. В предыдущей работе [1] сообщались данные о продуктах взаимодействия водных растворов хлорида бериллия (BeCl_2) и калиевых мыл лауринового, тридеканового и миристинового кислот при различных pH среды. Ниже изложены результаты дальнейшего физико-химического исследования продукта взаимодействия BeCl_2 и водного раствора калиевого мыла лауриновой кислоты (KLr).

Способы получения, выделения и основные методы исследования описаны в предыдущем сообщении [1]. В данной работе с целью установления содержания металлов в продуктах, был проведен атомно-абсорбционный анализ на спектрофотометре типа AAS—1—M (Zeiss). Для выяснения термических свойств осадков выделенных из растворов с pH=4.5, 6.0 и 11.2, провели их дериватографическое исследование в динамической инертной атмосфере азота высокой чистоты. Применяли скорость нагрева 0.1 K s^{-1} , скорость потока азота была $5.5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, навески образцов составляли 50 mg. Изменение условий проведения термического анализа было необходимо потому, что в применяемых нами ранее условиях [1] (статическая атмосфера воздуха и достаточно высокая скорость нагрева, составляющая 0.17 K s^{-1}) не были получены такие экспериментальные данные, которые однозначно и количественно указывали бы на состав осадков.

Для оценки полученных экспериментальных данных термического анализа продуктов необходимо было провести дериватографическое изучение свойств

соединений: KLG, лауриновой кислоты (HLg) и гидроксида бериллия ($\text{Be}(\text{OH})_2$). На рис. 1 представлены данные по термической потере массы (кривые TG) и кривые дифференциального термического анализа (DTA).

Наиболее простое термическое поведение характерно для HLg, которая начинает интенсивно испаряться при 433 К и при условиях наших опытов испарение завершается до 588 К. Затем происходит еще небольшая потеря массы ($\approx 5\%$), а при 773 К достигается относительно стабильный остаток, составляющий $\approx 10\%$ от исходной массы (кривая 5) и представляющий собой продукты осмоления. В соответствии с описанным, на кривой DTA (кривая 2) наблюдаются эндотермические максимумы при 325 К и 553 К, соответствующие температурам плавления и кипения HLg при данных условиях.

$\text{Be}(\text{OH})_2$ сначала теряет адсорбированную влагу, которая выделяется первой ступенью на кривой TG (кривая 6), с соответствующим эндотермическим максимумом при 383 К (кривая 3). При более высоких температурах удаляется структурная вода (вторая ступень на кривой TG) с эндотермическим максимумом при 528 К. Остаток выше 773 К представляет собой оксид бериллия.

Термическое поведение KLG несколько более сложно. На кривой TG (кривая 4) наблюдаются две ступени, первая из которых может объясняться только наличием некоторого количества HLg (небольшой максимум на кривой DTA (кривая 1) при 553 К). Вторая ступень кривой TG соответствует разложению KLG, эндотермический максимум температурной деструкции которого нахо-

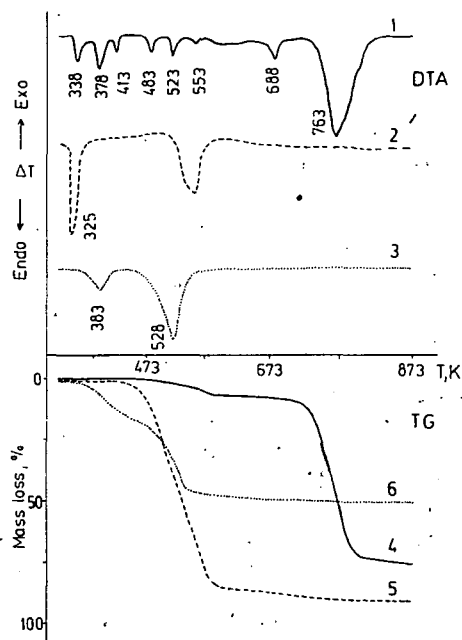


Рис. 1. Данные термогравиметрического (TG) и дифференциально-термического анализа (DTA): KLG — 1 и 4, HLg — 2 и 5, $\text{Be}(\text{OH})_2$ — 3 и 6.

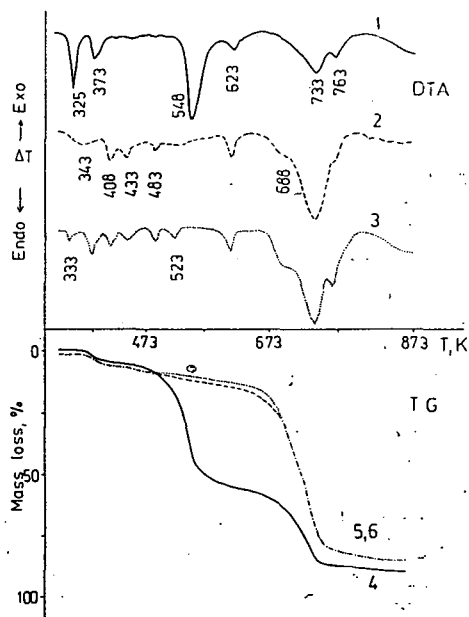


Рис. 2. Данные термогравиметрического (TG) и дифференциально-термического (DTA) анализа продуктов, выделенных при значениях pH среды: 4.5 — 1 и 4, 6.0 — 2 и 6, 11.2 — 3 и 5

дится при 763 К (*кривая 1*). Остаток представляет собой смесь K_2CO_3 и продуктов осмоления. На кривой ДТА (*кривая 1*) для KЛг наблюдается ряд максимумов при температурах которых не происходит изменений массы испытуемого образца. Эти эндотермические эффекты соответствуют термическим полиморфным превращениям KЛг. Найденные температуры фазовых превращений KЛг находятся в хорошем соответствии с описанными в литературе для щелочных мыл высших алифатических кислот [2, 3]. Находящаяся при 688 К (*кривая 1*) эндотермический максимум кривой ДТА, может быть принят за истинную точку плавления KЛг, по аналогии с найденными нами ранее для кальциевых солей жирных кислот [4].

На *рис. 2* представлены данные термического анализа осадков, образующихся при взаимодействии водных растворов $BeCl_2$ и KЛг при различных pH среды. Термогравиметрия осадка выделенного при $pH=4.5$, представленного на *кривой 4*, показывает наличие трех ступеней потери массы. Первая ступень, заканчивающаяся до 433 К, может соответствовать только выделению воды. Поскольку испытуемые образцы предварительно были высушены в эксикаторе, по-видимому, эта ступень показывает выделение воды, находящегося в осадке в связанном виде. Вторая ступень кривой TG соответствует испарению HLг, на что указывает максимум на кривой ДТА при 548 К (*кривая 1*). О наличии свободной HLг свидетельствует также острый максимум кривой ДТА при 325 К, что соответствует температуре плавления HLг при условиях наших опытов (*рис. 1, кривая 2*). Третья ступень кривой TG (*рис. 2, кривая 4*) показывает распад бериллиевой соли, который характеризуется эндотермическим максимумом при 733 К (*кривая 1*). Обнаруживающийся при 763 К небольшой сопутствующий максимум на кривой ДТА, может свидетельствовать о наличии некоторого количества KЛг, разлагающегося при этой температуре (*рис. 1, кривая 1*). Таким образом, из вышеприведенного анализа данных следует, что осадок, полученный при $pH=4.5$ содержит 54 масс. % HLг и основной соли лаурата бериллия с некоторой примесью KЛг.

Кривые TG осадков, полученных при pH среды равных 6.0 и 11.2 (*рис. 2, кривые 5 и 6*), мало отличаются друг от друга. Воды выделяется в несколько большем количестве, чем в предыдущем случае, достигая 4%. При предположении, что после выделения воды, остаток представляется составом $Be_2O \cdot [CH_3(CH_2)_{10}COO]_2$, рассчитанное на основании полученных экспериментальных данных мольное соотношение воды и указанной соли бериллия очень близко к единице.

Кривые ДТА осадков, полученных при pH среды равных 6.0 и 11.2 (*рис. 2, кривые 2 и 3*), показывают также большое сходство. Оценить значение различия между ними помогает их сопоставление с данными, полученными для KЛг (*рис. 1, кривая 1*). Очевидно, что для образца выделенного при $pH=11.2$ более резко выражены максимумы на кривой ДТА, характерные для температур фазовых превращений KЛг, чем на кривой ДТА образца выделенного при $pH=6.0$. Это обстоятельство свидетельствует, что в продуктах с повышением pH среды возрастает количество примеси KЛг.

На кривых ДТА всех осадков имеется максимум при 623 К. В условиях опыта это соответствует температуре плавления бериллиевой соли лауриновой кислоты состава $Be_2O[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2$.

Для уточнения количественного содержания металлов в осадках, был проведен атомно-абсорбционный анализ. Полученные этим методом данные представлены в *таблице*. Из данных *таблицы* следует, что во всех осадках обнаруживается наличие калия в довольно значительных количествах. Сопоставление данных *таблицы* и *рис. 1* и *2* свидетельствует о том, что калий находится в продуктах в виде примеси KLG (см. *рис. 1*, кривая 1 и *рис. 2*, кривая 3). Из данных *таблицы* видно, что высокие pH среды приводят к образованию продуктов с более значительным количеством примеси KLG. Однако, также видно, что молярные соотношения элементов бериллия и калия порядка нескольких десятков что исключает предположение образования комплексных молекул.

С целью проверки состава продуктов взаимодействия водных растворов BeCl_2 и KLG были сняты их ИК-спектры после нагревания до 433 К, что соответствует температуре окончания первой ступени кривых TG. На *рис. 3* пред-

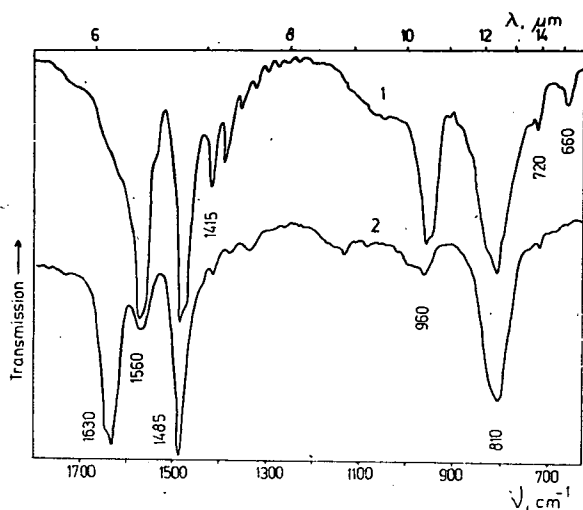


Рис. 3. ИК-спектры продукта, выделенного при pH среды равным 6.0: образец выдержанный в эксикаторе — 1, образец нагретый в атмосфере N_2 до 433 К — 2

ставлены ИК-спектры осадка полученного при $\text{pH}=6.0$ и выдержанного в эксикаторе (*кривых 1*), а также прогретого в атмосфере азота до 433 К (*кривых 2*). Спектры имеют характерные различия. У прогретого до высшей температуры образца значительно уменьшена интенсивность асимметричного валентного колебания карбоксилатной группы ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$) при 1560 см^{-1} . Появляется новая очень интенсивная полоса при 1630 см^{-1} . В очень сильной мере уменьшена интенсивность полосы при 960 см^{-1} , которую мы раньше [1] отнесли к деформационным колебаниям вне плоскости ОН групп ($\gamma_{\text{ОН}}$) основных солей бериллия. Для облегчения интерпретации этих полученных ИК-спектроскопических данных был снят спектр ацетата бериллия состава $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ [5] (*рис. 4*, кривая 1). Из данного спектра следует, что полоса находящаяся при 1630 см^{-1} соответствует колебанию $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$. Необходимо отметить, что и в

Таблица
Данные атомно-абсорбционного анализа

рН	Содеджение				Число mol К на 1 mol Be
	Be		К		
	%	mol	%	mol	
4.5	1.60	0.178	0.31	$7.87 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$
6.0	3.61	0.400	0.25	$6.40 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
11.2	3.59	0.398	0.83	$2.13 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-2}$

этом спектре обнаруживается поглощение в области $1580\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ в виде плеча. Полоса при 1485 см^{-1} без сомнения может быть отнесена к колебанию $\nu_s\text{CO}_2^-$. Валентные колебания связи Be—O проявляются в полосе поглощения при 790 см^{-1} .

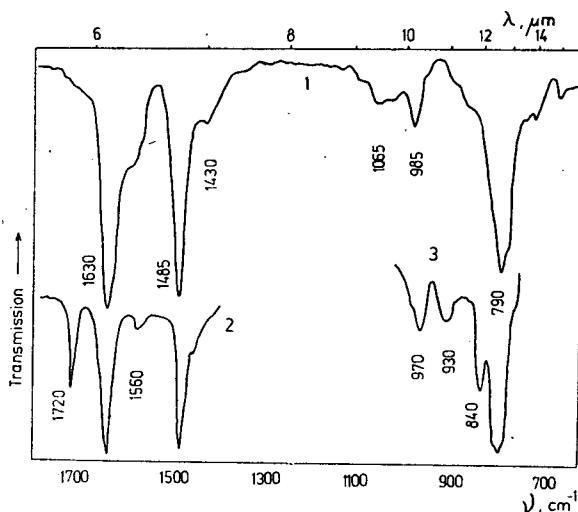


Рис. 4. ИК-спектры бериллий-ацетата в KBr — 1, бериллий-2-этил-гексаноата в CHCl_3 — 2 и в KBr — 3

Представлял интерес полученные спектры сопоставить со спектром какого-нибудь Be-карбоксилата в растворе. Синтезированный нами в водной среде при $\text{pH}=4.5$, аналогично лаурату, взаимодействием водных растворов BeCl_2 и калиевого мыла 2-этил-гексановой кислоты, Be-2-этил-гексаноат хорошо растворим в хлороформе и на рис. 4, кривой 2 представлен участок его ИК-спектра в области $1800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. Как видно из спектра, образец содержал некоторое количество свободной кислоты ($\nu\text{C=O}$ при 1720 см^{-1}). Характерные карбоксилатные колебания совпадают по волновым числам с найденными для ацетата бериллия в твердом виде. На кривой 3 (рис. 4) представлен участок спектра Be-2-этил-гексаноата, снятого в KBr таблетке. Полоса, соответствующую

щая колебаниям связи Be—O, имеющая максимум в продуктах взаимодействия BeCl_2 и KЛг, полученных при разных pH среды, при 810 см^{-1} , а для ацетата бериллия при 790 см^{-1} , расщеплена в дублет с максимумами при 840 и 790 см^{-1} . Приведенные данные подтверждают сделанное нами отнесение ИК полос поглощения к характеристическим колебаниям групп образовавшихся солей состава $\text{Be}(\text{OH})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]$ и $\text{Be}_2\text{O}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2$. Спектроскопические данные указывают также на наличие примесей жирной кислоты и ее калиевого мыла в осадках, образующихся при взаимодействии водных растворов BeCl_2 и калиевого мыла. Степень загрязнения примесями зависит от применяемой pH среды, как это указывалось нами выше при обсуждении данных термического анализа. При низших pH продукты загрязняются в первую очередь жирной кислотой, при высших — KЛг. Наиболее чистые продукты образуются при pH среды близких к нейтральному.

Литература

- [1] Скрылев, Л. Д., Л. А. Синькова, И. И. Сейфуллина, И. А. Андор: Acta Phys. Chem. Szeged **28**, 245 (1982).
- [2] Hattiangdi, G. S., M. J. Vold, R. D. Vold: Ind. Eng. Chem., **41**, 2320 (1949).
- [3] Vold, R. D.: J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2915 (1941).
- [4] Андор, И. А., И. Древени, Г. А. Чирова: Acta Phys. Chem., Szeged, **26**, 93 (1980).
- [5] Коттон, Ф., Дж. Уилкинсон: Современная неорганическая химия, 2 ч., «Мир», Москва, 1969. ст. 75.

PRODUCTS OF THE REACTIONS BETWEEN BeCl_2 AND POTASSIUM SALTS OF SATURATED FATTY ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONS, II.

Composition of products and their thermal properties

J. A. Andor, I. Dreveni, O. Berkesi and L. D. Skrylev

The products of the reaction between BeCl_2 and potassium laurate in aqueous solution was investigated by TG, DTA, I.R. and atomic absorption methods. It was shown that the composition of the product is $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]\text{Be}(\text{OH})$; depending on the pH, this material is contaminated by different amounts of lauric acid and potassium laurate.

A kiadásért felelős: Dr. Tandori Károly
1982

A kézirat nyomdába érkezett 1982. július 9. Megjelenés: 1983. március

Példányszám: 550. Ábrák száma: 48. Terjedelem: 12,25 (A/5) ív

Készült monószedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—50/A szabványok szerint
82-3203 — Szegedi Nyomda — F. v.: Dobó József igazgató

Information for Contributors

1. Manuscripts should be submitted to Prof. Pál Fejes, Institute of Applied Chemistry, József Attila University, Szeged, Rerrich tér 1, Hungary, H-6720.
2. The manuscripts must not exceed in any case 32 pages (Figures, legends, Tables and Summary included). Manuscripts should be submitted in duplicate.
3. The format of the text: A/4, double spaced, 25 lines per page and 50 characters per line. Title: all capital characters; underlined twice. Subtitle(s) should be written in new line(s) in normal writing, underlined also twice, first characters: capital. (See the following example).

STEREOCHEMICAL STUDIES

Studies on Cyclic-2-Hydroxycarboxylic Acids

By

PÁL KISS

Research Institute for Industrial Chemistry, Budapest
(Received.....)

4. After these comes the summary, which is followed by the text proper. If the parts of the paper are separated by secondary titles like: Introduction. Experimental etc., the following rule holds: secondary titles of equal rank are to be written in new lines, the first word with capital letter, otherwise running text underlined once.

Example:

Introduction

Experimental part

5. The names of the authors in the running text are written in capital letters. Exceptions are the names in connection with scientific instruments, etc. where only the first letter should be capital.
6. Citations in the text with reference to selected literature at the end of the paper are to be made with squared brackets, like: [5], [4, 9], [4—9].
7. To make printing easier, mathematical formulas are to be simplified as much as possible. Reference to mathematical equations is made by numbers in parenthesis, like: (16).
8. Tables should be typen on separate pages. Please supply numbers and titles for all tables (Numbering occurs with Roman numerals: Table I).

Throughout the whole text the IUPAC nomenclature should be used.

Insert of Tables in the text will be indicated at the appropriate place of the margin, like this:
Table I.

9. Figures must be drawn clearly with Chinese ink on oily drawing paper, the thickness of lines as well as size of letters and symbols should be selected with care, the minimum size is nearly 0.3 cm.

The maximum width of Figures is 24 cm, however, Figures of width equal or less than 12 cm are preferred.

Please, use upwright on the Figures.

In the case of real numbers points are used instead of commas.

The place of Figures in the text is indicated on the margin like this: Figure 13.

Please supply legends for all figures and compile these on separate sheets. Indicate only the number of the Figures in the original drawing, for this purpose use blue pencil.

10. Literature will be given under the heading References, like this: (on a separate sheet at the end of the manuscript)

[1] Allinger, N. L., M. T. Tribble: J. Phys. Chem. 33, 1565 (1976).

[2] Abraham, J. K., H. S. Hoover: Principles of Competitive Oxidation. Mc Graw-Hill, New York, 1977, p. 133.

INDEX

<i>F. Pintér, L. Vize, L. Gáti and T. Asztalos</i> : Investigation of Anti-Stokes Stimulated Raman Scattering on Mixtures of Benzene-Cyclohexane	123
<i>J. Kovács, E. Szil and Á. Nádházi</i> : Spectroscopic Studies of the Laser-Produced Microplasma on the Surface of V_2O_5 Single Crystal and V-Metal	129
<i>J. Császár</i> : Spectral Studies of Several Aromatic Schiff Bases	135
<i>J. Császár</i> : Spectra of Schiff Bases in Concentrated Sulphuric Acid and in Sulphuric Acid/Methanol	141
<i>L. Szirovicza</i> : Hydrogen Chloride Accelerated Decomposition of 2,2-Azobispropane	147
<i>I. Bárdi and T. Bérces</i> : Thermal Decomposition of Propane in a Recirculation System, I. A Simple Apparatus for the Production of Self-Inhibition-Free Experimental Conditions	153
<i>I. Bárdi and T. Bérces</i> : Thermal Decomposition of Propane in a Recirculation System, II. Investigations in the Absence of Olefin-Absorber	161
<i>P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus</i> : Dealumination of Zeolites by Volatile Reagents, Structural and other Consequences	173
<i>D. L. Rakhmankulov, M. Bartók, O. B. Chalova, T. K. Kiladze, E. A. Kantor, Á. Molnár and R. A. Karakhanov</i> : Synthesis and Properties of 2-Alkoxy-1,3-Dioxacycloalkanes and their Heteroanalogues (In Russian)	181
<i>K. Felföldi, Á. Molnár, J. Apjok, J. Czombos, F. Notheisz and E. Kárpáti</i> : Chemistry of 1,3-Bifunctional Compounds, XXVII. Preparation of 4-N-Substituted Piperazinyl-1-Propyl Esters	225
<i>L. D. Skrylev, L. A. Shinkova, I. I. Seifullina and J. A. Andor</i> : Products of the Reaction Between $BeCl_2$ and Potassium Salts of Saturated Fatty Acids in Aqueous Solutions, I. Separation of Products and their i.r. Spectra (In Russian)	245
<i>J. A. Andor, I. Dreveni, O. Berkesi and L. D. Skrylev</i> : Products of the Reaction between $BeCl_2$ and Potassium Salts of Saturated Fatty Acids in Aqueous Solutions, II. Composition of Products and their Thermal Properties (In Russian)	253

